

Gaswechselwirkungsreaktionen mit
Indiumoxidschichten und deren Einfluss auf die
elektronischen Oberflächeneigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von

M. Sc. Theresa Berthold

geb. am 06.12.1990 in Erfurt

Tag der Einreichung: 14.02.2018
öffentlicher Teil der wissenschaftlichen Aussprache: 13.07.2018

Gutachter:

- Prof. Dr. Stefan Krischok
(Technische Universität Ilmenau)
 - Dr. Karsten Fleischer
(Trinity College Dublin)
 - Prof. Dr. Peter Schaaf
(Technische Universität Ilmenau)
-

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Grundlagen	5
2.1	Indiumoxid	5
2.1.1	Kristallstruktur	5
2.1.2	Elektrische Eigenschaften	7
2.2	Kristallwachstum von In_2O_3	9
2.3	Halbleitergassensorik	10
2.3.1	Halbleitergassensoren	11
2.3.2	Adsorption und Oberflächendipol	12
2.3.3	Adsorptionskinetik	14
2.3.4	Gaswechselwirkung mit In_2O_3	15
2.4	Photoeffekt	16
2.5	Ozonentstehung	17
3	Experimentelle Details	19
3.1	Schichtwachstum	19
3.1.1	Plasmaunterstützte Molekularstrahlepitaxie	19
3.1.2	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung	20
3.1.3	Anpassung des Kristallgitters des In_2O_3 an das Substrat	21
3.2	Untersuchte In_2O_3 Schichten	23
3.3	Einführung in die verwendete Messtechnik	24
3.3.1	Photoelektronenspektroskopie	25
3.3.2	Rasterkraftmikroskop	27
3.3.3	4-Punkt Leitfähigkeitsmessung	27
3.3.4	Kelvinsondenmessungen	29
3.4	Präparation der Oberfläche	30
3.4.1	Sauerstoffplasmabehandlung	30
3.4.2	Thermische Ausheilung in Sauerstoff	32
3.4.3	Ozongeneration und -angebot	32
3.4.4	UV-Beleuchtung	34
3.4.5	Tempern in Vakuum	34
3.4.6	Wasserangebot	35

3.4.7	Angebot anderer Gase	36
4	Ergebnisse: Probenpräparation und Dotierung	37
4.1	Probenpräparation	37
4.1.1	Einfluss der Substrate und der Wachstumsmethode	37
4.1.2	Effekt des Vakuumtemperns	44
4.1.3	Effekt der thermischen Ausheilung in Sauerstoff	47
4.2	Einfluss der Dotierung	49
4.2.1	Mg-Dotierung	49
4.2.2	Ni-Dotierung	54
4.3	Einfluss der Oberflächenorientierung	56
4.4	Zusammenfassung der Probenpräparation und Dotierung	58
5	Ergebnisse: Gaswechselwirkungen	59
5.1	Sauerstoffplasma	59
5.2	Wechselwirkung mit Sauerstoff	67
5.3	Wechselwirkung mit Ozon	69
5.4	Wechselwirkung mit Wasser	74
5.5	Wechselwirkung mit Stickstoffmonoxid	83
5.6	Wechselwirkung mit Kohlenstoffmonoxid	87
5.7	Vergleich der Gaswechselwirkung	92
6	Zusammenfassung und Ausblick	95
A	Einfluss der Magnesiumdotierung auf texturierte In_2O_3 Schichten	97
B	Berechnung der Oberflächenbedeckung	100
C	Ergänzende Studien zum In-Aufdampfen, ECV und Kelvinsondenmessungen	102
	Abkürzungen und Symbole	105
	Abbildungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	113
	Literaturverzeichnis	115
	Publikationsliste	131
	Danksagung	133
	Erklärung	135

1 Motivation

In dieser Arbeit wird die Wechselwirkung von Gasen mit Indiumoxid (In_2O_3) untersucht. Motiviert wird dies durch die Anwendung als Ozonsensor. Ozon ist eine Form reaktiven Sauerstoffs bestehend aus drei Sauerstoffatomen (O_3). Im Vergleich zu O_2 ist Ozon instabil. Die in der Stratosphäre unserer Erde befindliche Ozonschicht schützt uns vor ultravioletter Sonnenstrahlung und reguliert den Wärmehaushalt der Erde. Nahe der Erdoberfläche wird Ozon durch die chemische Reaktion von O_2 mit Kohlenwasserstoffen oder Stickoxiden (z.B. Autoabgase) gebildet. Die erdoberflächennahe Ozonkonzentration ist daher ein Produkt industrieller und urbaner Luftverschmutzung [1, 2].

Ozon ist ein natürliches, ökologisches und sauberes Oxidationsmittel. Es zerstört biologisch aktive Komponenten in Wasser und Luft und oxidiert Schwermetalle. So kann Ozon Sulfide und Nitride in eine wasserunlösliche Form umwandeln. Damit findet Ozon Anwendung in der Lebensmittelindustrie, Chemischer Industrie, Medizin, Wasseraufbereitung und Pharmaindustrie [1].

Als starkes Oxidationsmittel wirkt Ozon jedoch in höheren Konzentrationen schädlich auf den menschlichen Organismus [3]. Dies macht Ozonkontrollen notwendig. Aufgrund der Reaktivität des Ozons, ist seine Lebensdauer relativ gering. Daraus ergibt sich eine inhomogene Ozonverteilung in der Atmosphäre. Um die Ozonkonzentration zuverlässig zu kontrollieren, müssen kontinuierlich messende Ozonsensoren an verschiedenen Orten ausgelesen werden [1].

Die Detektion von Ozon mittels herkömmlicher Verfahren beruht auf dem Effekt der differentiellen Absorption von Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung, Laserstrahlung bzw. solare Strahlung oder chemischen Reaktionen [2]. Diese Methoden beruhen auf der regelmäßigen Probennahme und analytischen Untersuchung dieser Proben. Dies macht eine kontinuierliche Messung globaler Bereiche unmöglich. Auch die Detektion von geringen Ozonkonzentrationen gestaltet sich schwierig [1].

Eine Alternative bieten Halbleitersensoren. Diese ändern ihren elektrischen Widerstand abhängig von der Ozonkonzentration der umgebenden Atmosphäre. Die Vorteile der Halbleitersensoren liegen in: Reversibilität der Reaktion, schneller Sensorantwort, Langzeitstabilität und vergleichsweise geringen Herstellungskosten [1].

In_2O_3 als transparentes halbleitendes Oxid wurde in den letzten Jahren umfassend erforscht. Eine zentrale Rolle spielen dabei die elektronischen und optischen Eigenschaften. Mit einer gezielten Dotierung mit Zinn kann die Leitfähigkeit des In_2O_3 signifikant gesteigert werden [4]. Indiumzinnoxid (ITO, engl. indium-tin-oxide) findet dabei Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen: als transparenter Kontakt für Solarzellen oder für LCD (von

engl. liquid crystal display) Bildschirme [5–7], für Bildschirme mit Berührungseingabe [8], für beheizbare Gläser, elektrochrome Gläser oder für eine verbesserte thermische Isolierung von Gläsern [9–11], für lichtemittierende Dioden (LED) [12, 13] sowie als Verkleidung von InGaN-basierten Laserdioden [14]. Aufgrund der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von ITO ist die Nachfrage nach Indium deutlich gestiegen, und mit ihr auch der Preis. Daher wird vermehrt nach Alternativen zu ITO geforscht [4].

Eine weitere Anwendung von In_2O_3 liegt in der Halbleiter-Gassensorik. Für diese Anwendung ist der steigende Indiumpreis kein limitierender Faktor, da für die flächenmäßig kleinen Gassensoren vergleichsweise wenig Indium benötigt wird [4]. Die Beobachtung, dass die elektrische Leitfähigkeit halbleitender Oxide stark von der umgebenden Gasatmosphäre abhängt, wurde schon in den 1950er Jahren gemacht [15, 16]. G. Heiland fokussierte sich damals mit seinen Untersuchungen auf Zinkoxid (ZnO) [15, 17–19]. Auf der Basis seiner Untersuchungen erstellte er das Modell einer Elektronenanreicherungsschicht an der Oberfläche von oxidischen Halbleitern am Beispiel von ZnO [20]. Die ersten Untersuchungen zu In_2O_3 befassten sich unter anderem mit der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Vakuum oder sauerstoffhaltiger Atmosphäre [16, 21]. Weiterhin wurde der Einfluss von Dotierstoffen wie Zinn, Titan und Antimon auf die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit von In_2O_3 untersucht [22].

Begonnen mit dem Nachweis von CO [23], liegt der Fokus der Halbleiter-Gassensorik mittels In_2O_3 mittlerweile im Nachweis von oxidierenden Gasen wie Ozon oder Stickoxiden (NO , NO_2) [24–28]. Die Sensitivität der In_2O_3 Gassensoren ist dabei temperaturabhängig, darüber lässt sich eine Selektivität der beiden Gase erreichen [25]. Es finden sich zahlreiche Veröffentlichungen, die eine Sensitivität des In_2O_3 gegenüber weiteren Gasen beobachten, unter anderem Wasserstoff [29, 30], Aceton [31] und Ethanol [32, 33].

Neuere Untersuchungen befassen sich mit der Optimierung der Sensoreigenschaften z.B. durch eine Verkleinerung der Korngröße der Kristallite [34]. Weiterhin wird die Anwendung der In_2O_3 -Gassensoren bei Raumtemperatur untersucht. Durch die wegfallende Heizung des Sensors werden die Betriebskosten gesenkt und der Sensoraufbau vereinfacht. Die Kopplung des Sensors mit einer gepulsten Beleuchtung mit ultravioletter (UV) Licht führt zu einer signifikanten Verbesserung der bei Raumtemperatur operierenden Gassensoren [35, 36].

Neben der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kann auch eine Änderung des Seebeck Koeffizienten in Abhängigkeit der umgebenden Gasatmosphäre beobachtet werden. McAleer et al. [37] beobachteten bereits Mitte der 80er Jahre eine Änderung der Seebeck-Spannung von Zinnoxid mit veränderter Wasserstoffkonzentration. Das der Seebeck-Koeffizient von nanokristallinem In_2O_3 sich mit veränderter O_3 Konzentration der Umgebung ebenfalls ändert, wurde in [38] gezeigt. Neben der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kann demnach auch die Änderung des Seebeck Koeffizienten als Sensorkennwert erfasst werden.

Die durch die Gassensorik motivierten Arbeiten zum In_2O_3 sind fokussiert auf eine em-

pirische Verbesserung und Charakterisierung der Sensoreigenschaften. Grundlegende Studien zu Gasadsorption und den dadurch veränderten chemischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften, die wiederum zu einer messbaren Widerstandsänderung führen, sind rar. Diese Lücke soll die vorliegende Arbeit bedienen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Gaswechselwirkung an ausgewählten Gasen mit der In_2O_3 -Oberfläche in einem Modellsystem untersucht werden, um ein Verständnis für die relevanten Gaswechselwirkungsprozesse zu erlangen. In Abb. 1.1 sind schematisch die einzelnen Aspekte dieser Arbeit und ihr Zusammenspiel dargestellt. Untersucht wurde sowohl die Adsorption von Gasen an die In_2O_3 -Oberfläche als auch die thermisch bzw. durch UV Licht induzierte Gasdesorption. In blau dargestellt sind die verwendeten Untersuchungsmethoden. Die Kristallstruktur und Oberflächenmorphologie wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. atomic force microscopy) und Röntgenbeugung (XRD, engl. X-ray diffraction) ermittelt. Röntgen- und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. X-ray photoelectron spectroscopy und UPS, engl. ultraviolet photoelectron spectroscopy) wurden genutzt, um Änderungen der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften des In_2O_3 zu erfassen. Diese Ergebnisse wurden kombiniert mit in situ Widerstandsmessungen, um die

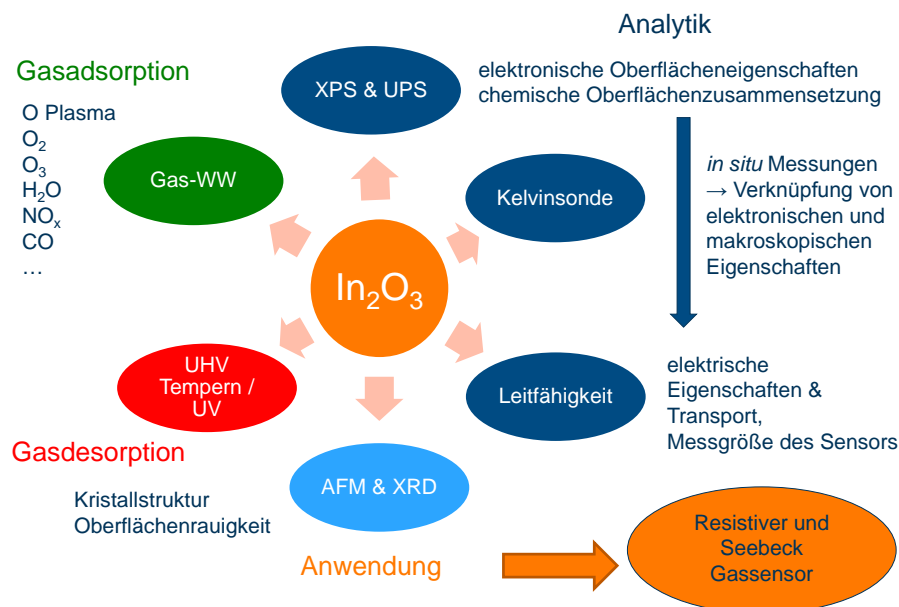


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Gesichtspunkte dieser Arbeit. In blau dargestellt sind die verwendeten analytischen Methoden zur Charakterisierung der Gasadsorption (grün) an und Gasdesorption (rot) von der In_2O_3 Oberfläche im Hinblick auf die Anwendung als Gassensor.

spektroskopischen Eigenschaften mit den makroskopischen Eigenschaften (der Messgröße des Sensors) zu verknüpfen.

Das untersuchte Modellsystem mit reduzierter Komplexität besteht aus einkristallinen und texturierten In_2O_3 Schichten, um die Einflüsse von Korngrenzen auf die elektrische Leitfähigkeit der Schichten vernachlässigen zu können. Nanokristalline In_2O_3 Schichten, die bei geringer Temperatur (200°C) mittels metall-organischer chemischer Gasphasenabscheidung gewachsen wurden, zeigen eine erhöhte Anzahl an Sauerstoffvakanzan [39]. Die Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche erzeugen ein erhöhtes Reaktionspotential dieser nanokristallinen Schichten [39, 40]. Durch die Reduktion von Korngrenzen und Oberflächendefekten ist bei den Modellschichten eine geringere Empfindlichkeit des Sensors zu erwarten.

Die grundlegenden Untersuchungen an den Modellschichten sollen die Lücke zwischen der eher empirisch arbeitenden Sensorgemeinschaft und den wenig anwendungsbezogenen Arbeiten zur Festkörperphysik füllen. Brinzari et al. [41, 42] führte bereits erste XPS und UPS Studien zu Gaswechselwirkung mit einkristallinen In_2O_3 Oberflächen durch. Diese Arbeiten waren jedoch nicht durch einen Raumtemperatur-Ozon-Sensor motiviert, sodass der Einfluss von Ozon nicht betrachtet wurde und die untersuchten Gase (Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoffmonoxid) bei erhöhter Temperatur angeboten wurden (160°C - 450°C).

In dieser Arbeit soll geklärt werden, welche Prozesse bei der Adsorption von Ozon bei Raumtemperatur an der Oberfläche des In_2O_3 stattfinden und wie sich diese von der Reaktion mit anderen Gasen (O_2 , H_2O , NO_x , CO) unterscheiden. Zusätzlich wird der Einfluss einer Behandlung mit reaktiven Sauerstoffspezies (Sauerstoffplasma) auf die chemischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften untersucht.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die wichtigsten Eigenschaften von Indiumoxid zusammengefasst werden. Weiterhin wird auf die Besonderheiten der Halbleitersensorik eingegangen und Grundlagen zur Theorie der Gaswechselwirkung mit Festkörperoberflächen werden geklärt. Dies dient dem besseren Verständnis der ermittelten Ergebnisse.

2.1 Indiumoxid

2.1.1 Kristallstruktur

Es sind drei verschiedene Phasen bekannt, in denen In_2O_3 kristallisieren kann. Die stabilste und meist untersuchte Kristallstruktur ist die kubisch raumzentrierte Bixbyitstruktur (Raumgruppe 206, $Ia\bar{3}$), mit dem Gitterparameter $a = 10,177 \text{ \AA}$ [43, 44]. Die Einheitszelle besteht aus 80 Atomen, davon sind 32 Indiumatome und 48 Sauerstoffatome (vgl. Abb. 2.1 a)). Die Indiumatome nehmen zwei verschiedene Positionen im Kristallgitter ein. Nach Wyckoff-Nomenklatur sind acht Indiumatome auf b-Positionen mit S_6 Symmetrie und 24 auf d Positionen mit C_2 Symmetrie [45]. Die beiden Indiumpositionen unterscheiden sich in ihren Bindungswinkeln und -abständen. Die Sauerstoffatome im Gitter sind alle in der Wyckoff Position 48e [46]. Die entsprechenden Gitter- und Positionsparameter der Indium- und Sauerstoffatome im Gitter sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Die Bindungsabstände variieren, Indium liegt sechs-zählig in der Struktur vor mit einem Bindungsabstand zu Sauerstoff von $2,18 \text{ \AA}$ (8b Position) bzw. $2,13 \text{ \AA}$, $2,19 \text{ \AA}$ und $2,23 \text{ \AA}$ (24d Position, jeweils zwei Bindungen mit gegebenem Abstand). Sauerstoff liegt vier-zählig vor mit Bindungsabständen von $2,13 \text{ \AA}$, $2,18 \text{ \AA}$, $2,19 \text{ \AA}$ und $2,23 \text{ \AA}$ [47].

Zwei weitere mögliche Strukturen des Indiumoxids sind eine andere Form der kubischen Bixbyitstruktur (Raumgruppe 199, $I2_13$) sowie eine rhomboedrische Korundstruktur (Raumgruppe 167, $R\bar{3}$) [46]. Da die in dieser Arbeit untersuchten Schichten in der kubischen Bixbyitstruktur kristallisiert sind, werden die weiteren Eigenschaften im Folgenden nur für diese Form diskutiert.

In dieser Arbeit wird vorrangig die $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Oberfläche untersucht, nur kurz soll auch auf die (100) Oberfläche eingegangen werden. Das Kristallgitter für beide Oberflächenorientierungen ist in Abb. 2.1 b) und c) dargestellt. Die (111) Oberflächenorientierung ist energetisch bevorzugt im Vergleich zu den anderen Oberflächenorientierungen (z. B.

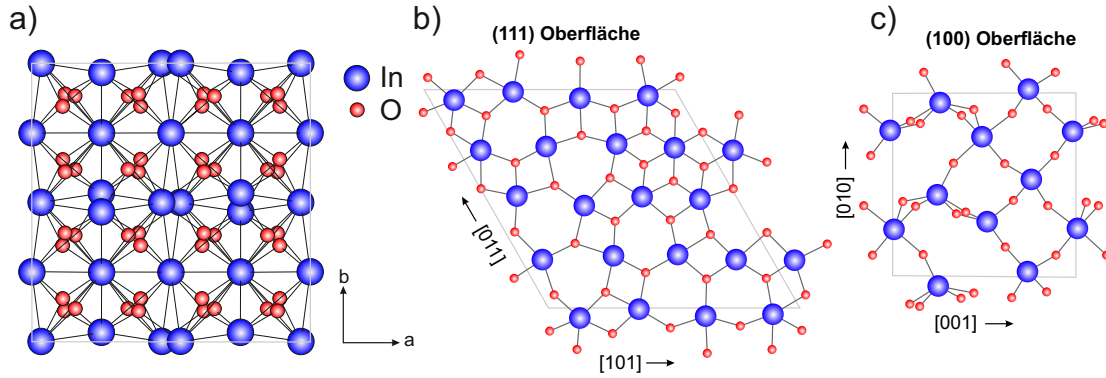


Abb. 2.1: a) Kristallgitter der stabilen kubischen Bixbyitstruktur von In_2O_3 mittels "Diamond" dargestellt mit den Kristallparametern aus [46] b) und c) Kristallstruktur der In_2O_3 (111) und (001) Oberfläche nach [48]. Blaue Kugeln markieren In-Atome, rote Kugeln O-Atome im Gitter.

Gitterparameter	Atom	Gitterplatz	x	y	z
$a = 10,077 \text{ \AA}$	In1	8b	0,2500	0,2500	0,2500
$b = 10,077 \text{ \AA}$	In2	24d	0,4665	0,0000	0,2500
$c = 10,077 \text{ \AA}$	O	48e	0,3900	0,1544	0,3820

Tab. 2.1: Gitter- und Positionsparameter von kubischem Indiumoxid (Bixbyitstruktur $\text{Ia}\bar{3}$) nach [46], die Gitterparameter wurden berechnet mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT), experimentelle Studien zeigen einen Gitterparameter von $a = 10,177 \text{ \AA}$ (wie im Text beschrieben).

(100), (110)) [48]. Die In_2O_3 (111) Oberfläche ist unpolar. Durch die relativ irreguläre Oberflächenstruktur verschwindet das Dipolmoment allerdings erst, wenn über große Flächen gemittelt wird [49, 50]. Ist die (111) Oberfläche stark reduziert (z. B. nach dem Tempern in Vakuum [51]), so besteht sie im Wesentlichen aus dreifach und einfach koordiniertem Indium. Diese Oberflächenterminierung entsteht durch die Bildung von Sauerstoffvakanzan an der Oberfläche [49]. Die Bildungsenergie der Sauerstoffvakanzan hängt von der Position des Sauerstoffs an der Oberfläche ab. Dadurch werden einige Sauerstoffpositionen bevorzugt desorbiert und es entsteht eine lokal inhomogene Verteilung der Sauerstoffvakanzan [49].

Die In_2O_3 (100) Oberfläche dagegen ist polar und energetisch nicht sehr stabil. Bei der (100) Oberfläche wird zwischen Sauerstoff- und Indiumterminierung unterschieden. Dabei wird ist die sauerstoffterminierte Oberfläche energetisch bevorzugt [48, 52]. Durch die zwei verschiedenen Indiumpositionen im Kristallgitter wird bei einer In-terminierten Oberfläche zusätzlich zwischen (100-D) und (100-M) unterschieden. Bei der In_2O_3 (100-D) Terminierung entsteht durch die gleiche Gitterposition der In-Atome ein Einknicken im Gitter. Bei der (100-M) Oberfläche hingegen wird durch die eine gemischte Anordnung der verschiedenen In-Positionen eine flache Oberfläche gebildet [49]. Unter reduzierenden Bedingungen ist es energetisch am günstigsten, alle Sauerstoffatome der obersten Lage zu desorbieren, sodass eine reine In-terminierte Oberfläche entsteht. Unter Sauerstoff-reichen Bedingungen stabilisiert

sich die O-terminierte Oberfläche über die Bildung von Sauerstoff-Dimeren in Form von lokalen Peroxiden [49].

2.1.2 Elektrische Eigenschaften

Indiumoxid gehört zu der Gruppe der oxidischen Halbleiter [4]. Es zeichnet sich durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei hoher optischer Transparenz aus [53]. Die optische Bandlücke wurde bestimmt zu $\approx 3,7 \text{ eV}$ [54]. Neuere Röntgenphotoemissionsmessungen korrigieren die durch optische Verfahren bestimmte Bandlücke E_G auf $2,6 - 2,9 \text{ eV}$ [55–59]. Dieser Wert für die Bandlücke liegt dicht bei dem von Weiher und Ley bestimmten ersten Einsatz geringer optischer Adsorption für Indiumoxidkristalle von $2,62 \text{ eV}$ [54]. Die Diskrepanz zwischen optischer Bandlücke und tatsächlicher Bandlücke wurde von Walsh et al. [60] durch Symmetrieanalysen der Bandstruktur erklärt. Ihre Untersuchungen zeigten, dass direkte optische Übergänge vom Valenzbandmaximum (VBM) zum Leitungsbandminimum (LBM) am Γ -Punkt teilweise verboten sind. Der Ausgangspunkt für den ersten starken, erlaubten Übergang vom Valenzband liegt $0,81 \text{ eV}$ unterhalb des VBM.

Das Valenzband von In_2O_3 wird hauptsächlich durch O2p Zustände bestimmt, die Einsatzecke des Valenzbandes wird auch durch hybridisierte In4d Zustände beeinflusst [60, 61]. Das Leitungsband entsteht durch In5s und In5p Orbitale [61].

Es wird allgemein beobachtet, dass Indiumoxidschichten und -kristalle eine erhebliche n-Leitfähigkeit aufweisen, obwohl keine Elektronendonatoren bewusst zugegeben wurden. Daher spricht man von „unbewusst dotiertem“ (UID, von engl. unintentionally doped) Material [4]. Über die Herkunft dieser intrinsischen n-Leitfähigkeit gibt es verschiedene Ansätze. Der unbeabsichtigte Einbau von Fremdatomen durch Verunreinigungen in der Wachstumsatmosphäre ist zwar denkbar, kann allerdings nicht als alleinige Erklärung herangezogen werden, da auch bei extrem sauberen Wachstumsverfahren, wie beispielsweise der Molekularstrahlepitaxie (MBE, von engl. molecular beam epitaxy), die gewachsenen In_2O_3 Schichten n-leitfähig sind. Die gemessenen Elektronenkonzentrationen von 10^{17} bis 10^{19} cm^{-3} entsprechen einer Donatorkonzentration von 3 bis 300 ppm [4].

Eine mögliche Erklärung liegt in der Bildung von Punktdefekten im Material. Mögliche Punktdefekte, die als Elektronendonatoren wirken, sind Sauerstofffehlstellen und Indiumzwischengitteratome. De Wit sieht den Effekt der intrinsischen Leitfähigkeit hauptsächlich durch die Sauerstoffvakanz hervorgerufen [62]. Ágoston und Albe bestätigten mittels Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) unter Verwendung eines Hybridverfahrens, dass Sauerstoffvakanz flache Donatoren sind [63]. Es wird beobachtet, dass die Leitfähigkeit von Indiumoxid sinkt, wenn es in Sauerstoffatmosphäre getempert wird [16, 64]. Dieses Verhalten kann mit einer Absättigung der Sauerstofffehlstellen nahe der Oberfläche erklärt werden.

Eine weitere Erklärung wäre der Einbau von Wasserstoff, der in keiner Atmosphäre als Verunreinigung ausgeschlossen werden kann. Es wurde gezeigt, dass Wasserstoff in In_2O_3

als flacher Donator wirkt [65]. Im Experiment wurden bei in wasserhaltiger Atmosphäre durch Katodenzerstäubung hergestellten In_2O_3 Schichten Elektronenkonzentrationen bis zu $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ gemessen [66]. Ähnlich hohe Elektronenkonzentrationen können durch Tempern von In_2O_3 in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei 500°C erreicht werden [67].

Zusätzlich zur beschriebenen Volumenleitfähigkeit weist In_2O_3 einen leitfähigen Elektronenkanal an der Oberfläche auf [68, 69]. King et al. [68] bestimmten mittels XPS Untersuchungen experimentell die Lage des VBM relativ zum Ferminiveau und berechneten gleichzeitig die Lage des VBM im Volumen unter Berücksichtigung der mittels Hall-Messungen bestimmten Volumen-Ladungsträgerkonzentration. Dabei stellten sie fest, dass der Abstand von VBM zum Ferminiveau an der Oberfläche größer ist als im Volumen. Dies lässt auf eine Oberflächen-Abwärtsbandsbandverbiegung schließen. Mittels Schrödinger-Poisson Rechnungen wurde für definierte Volumen-Elektronenkonzentrationen und Bandverbiegungen der Bandverlauf sowie die Ladungsträgerkonzentration in der oberflächennahen Region berechnet [70]. Die Ergebnisse für eine Volumen-Elektronenkonzentration von $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine Abwärtsbandverbiegung von $0,2 \text{ eV}$ sind in Abb. 2.2 dargestellt. In der Grafik ist zu erkennen, dass die Elektronenkonzentration an der Oberfläche stark erhöht ist. Diese, zur Leitfähigkeit beitragenden, freien Elektronen werden in der Literatur als Oberflächenelektronenakkumulationsschicht (SEAL, von engl. surface electron accumulation layer) bezeichnet. Theoretische Betrachtungen zeigen, dass die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche, wie die Elektronenakkumulation, stark von der Oberflächenorientierung abhängen [71]. Die (111) orientierte In_2O_3 Oberfläche neigt stärker zur Bildung von Sauerstoffvakanzten als im Volumen. Durch die als Donator wirkenden Sauerstoffvakanzten entsteht an der Oberfläche eine erhöhte Elektronenkonzentration [49]. Diese wurde bereits für MBE gewachsene Schichten experimentell bestätigt [56, 57].

Die Theorie sagt für $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ Oberflächen, sowohl für metall-, also auch für sauerstoffreiche Oberflächenterminierung, eine Aufwärtsbandverbiegung voraus [49]. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Befunden, die auch bei MBE gewachsenem $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ einen SEAL mittels Photoelektronenspektroskopie detektieren [56, 68]. Diese Diskrepanz wird in der Theorie damit erklärt, dass bei einer geringeren Fermienergie durchaus auch bei (100) Oberflächen die Bildung von Sauerstoffvakanzten den dominanten Defektmechanismus darstellt [49].

Die elektrischen Eigenschaften können durch den Einbau von Dotierstoffen beeinflusst werden. Dabei wird allgemein zwischen Donator- und Akzeptordotierung unterschieden. Zum Einstellen höherer Elektronenkonzentrationen in In_2O_3 bieten sich Elektronendonatoren wie Zinn, Titan oder Zirkonium an [22, 72]. Vor allem Sn-dotiertes In_2O_3 (ITO) wird viel untersucht, hauptsächlich mit der Motivation, die elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transparenz zu optimieren [73, 74].

Durch die Dotierung mit Akzeptoren wird die Leitfähigkeit des In_2O_3 gesenkt. In der

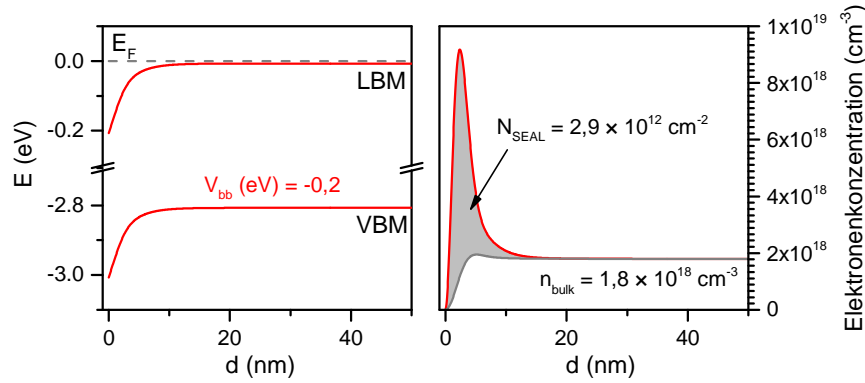


Abb. 2.2: Schrödinger-Poisson Rechnungen zur Bandstruktur von In_2O_3 , berechnet von Vladimir Polyakov (IAF Freiburg), vgl. [70]. Die für die Berechnung angenommene Volumenladungsträgerkonzentration von $n_{\text{Vol}} = 1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ entspricht einem typischen Wert für die in dieser Arbeit untersuchten UID In_2O_3 Schichten (ermittelt mit Hall-Messungen). Die Abwärtsbandverbiegung von 0,2 eV liegt im Bereich der mittels Photoelektronenspektroskopie ermittelten Bandverbiegung für den Initialzustand (vgl. Kapitel 4.1.1).

Literatur fanden sich unter anderem Zink, Kalzium, Magnesium und Nickel als geeignete Akzeptoren [4, 75, 76]. Trotz der Akzeptordotierung behält In_2O_3 seine n-Leitfähigkeit aufrecht. Mit steigender Akzeptor-Dotierung, im speziellen Mg-Dotierung, fällt die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit ab. Der Effekt der Dotanden wird durch die intrinsischen Sauerstofffehlstellen teilweise kompensiert [77, 78]. Ohne eine zusätzliche Oberflächenbehandlung wurde teilweise auch eine Überkompensation der Dotierwirkung durch die intrinsischen Effekte beobachtet. In diesem Fall wurde die Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit durch Mg-Dotierung erst nach der Reduktion der Sauerstoffvakanzten durch eine Wärmebehandlung in Sauerstoff erreicht [77, 79].

2.2 Kristallwachstum von In_2O_3

Beim Wachstum von Oxiden mittels MBE reagieren Metallatome mit Sauerstoff auf einem beheizten Substrat im Vakuum [80]. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens und die Parameter beim Wachstum der in dieser Arbeit untersuchten Proben findet sich in Kapitel 3.1. Beim Wachstum wird zwischen Sauerstoff- und Metall-reichen Wachstumsbedingungen unterschieden, je nach Limitierung des Wachstums durch das Angebot an Metallatomen oder Sauerstoff. Oxide werden typischerweise unter Sauerstoff-reichen Wachstumsparametern abgeschieden [80].

Das Wachstum von Zinn-dotiertem $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auf Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) wurde von Morales et al. [50] untersucht. Ihre epitaktischen ITO Schichten auf YSZ(111) Substraten wiesen in weiten Bereichen eine atomar glatte Oberfläche mit kleinen, lateral verschobenen Domänen auf. Unabhängig von den Wachstumsbedingungen (Sauerstoff-

oder Indium-reich) wurde für $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ MBE-Wachstum auf $\text{YSZ}(111)$ die Bildung glatter, nahezu unfacettierter Schichten beobachtet. Die $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ Oberfläche hingegen bildet unter Sauerstoff-reichen Wachstumsbedingungen $\{111\}$ -Facetten aus [81]. Die Keimbildung beim Wachstum von $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ auf $\text{YSZ}(100)$ wird durch niedrige Substrattemperaturen und einen hohen Sauerstofffluss gefördert. Im weiteren Wachstum bildet sich eine glatte (100)-orientierte Oberfläche aus, wenn unter Indium-reichen Bedingungen gewachsen wird [82]. Beim Wachstum von In_2O_3 auf YSZ wird ein kubischer Kristall auf ein ebenfalls kubisches Substrat aufgewachsen. Dies ermöglicht die Bildung großer einkristalliner Bereiche der In_2O_3 Schicht.

Beim epitaktischem Wachstum von In_2O_3 auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ wurde neben der Bildung von kubischem $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auch eine rhomboedrische In_2O_3 Phase beobachtet. Diese zweite Phase ist jedoch nicht thermisch stabil, sodass nach einem thermischen Ausheilen bei 750°C oder dem Wachstum bei Substrattemperaturen höher als 650°C nur die kubische Phase ausgebildet wird. Der Fehler zwischen den Gitterkonstanten des Substrats und der Schicht wird durch Versetzungen an Domängengrenzen ausgeglichen. Diese Versetzungen dienen als Streuzentren für freie Elektronen und senken damit die elektrische Leitfähigkeit der Schicht [83]. Beim MBE Wachstum von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ wurde die Ausbildung von Rotationsdomänen und damit die Bildung von texturierten Schichten beobachtet [84, 85].

Analog zu dem Wachstum des $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ kann phasenreines $\text{In}_2\text{O}_3(110)$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3(1102)$ mittels MBE aufgewachsen werden. Aufgrund der Spiegelsymmetrie der Substratoberfläche werden zwei Domänen des In_2O_3 geformt. Die Ausbildung dieser Domänenstruktur ist unabhängig von einer Mg- oder Sn-Dotierung für Dotierungsgehalte bis zu $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [86]. Die Kristallorientierung der In_2O_3 Schicht wird durch das Substrat bestimmt. Auch mit anderen Verfahren ist es möglich epitaktisches In_2O_3 mit definierter Kristallorientierung zu wachsen. Einige Beispiele dafür sind metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD, engl. metal-organic chemical vapor deposition) [87], Magnetronspütern [88, 89] sowie Laserablation (PLD, engl. pulsed laser deposition) [90, 91].

2.3 Halbleitergassensorik

Zum Verständnis der Anwendung von In_2O_3 als Gassensor soll in diesem Kapitel kurz die Theorie zur Gaswechselwirkung von Festkörperoberflächen betrachtet werden. Weiterhin wird auch auf die Anwendung von Halbleitern im Allgemeinen als Gassensor und die Besonderheiten von In_2O_3 eingegangen.

2.3.1 Halbleitergassensoren

Bei Halbleitern wird die elektrische Leitfähigkeit direkt durch die Anbindung von Oberflächenadsorbaten beeinflusst. Die Basis dafür sind reversible Physisorptions- und Chemisorptionsprozesse reaktiver Gase an die Halbleiteroberfläche. Durch die Anbindung von Gasen wird die Elektronenkonzentration im Leitungsband bzw. die Löcherkonzentration im Valenzband beeinflusst. Die dadurch entstehende reversible Änderung der Leitfähigkeit wird für die Anwendung als konduktometrischer Sensor genutzt [44].

Für einen zuverlässigen Gassensor liegen die Herausforderungen in folgenden Bereichen [92]:

- **Sensitivität:** Der Halbleitergassensor soll bereits auf geringe Konzentrationen des zu detektierenden Gases reagieren. Weiterhin soll die Gaskonzentration über einen weiten Bereich bestimmt werden können.
- **Selektivität:** Die Gassensoren sollen nicht nur zwischen oxidierend und reduzierend wirkenden Gasen unterscheiden können, sondern das Gas eindeutig bestimmen. Ein In_2O_3 -Ozonsensor z.B. zeigt eine Querempfindlichkeit gegenüber Stickoxiden [93].
- **Reaktivierung:** Nach Sättigung der Sensoroberfläche mit Adsorbaten müssen diese von der Oberfläche desorbiert werden, um eine erneute Sensorreaktion zu ermöglichen. Denkbar sind dabei z.B. thermisch oder UV induzierte Desorptionsprozesse.
- **Lebensdauer:** Die Sensoren sollen möglichst lange einer reaktiven Umgebung ausgesetzt sein, bzw. möglichst viele Adsorptions-Desorptions-Zyklen durchlaufen, bevor sie irreparabel geschädigt sind.

Mögliche Anwendungsfelder der Halbleitergassensoren liegen in der Detektion von Lecks in Gastanks (z.B. H_2 , Methan (CH_4) und Flüssiggas (LPG, von engl. liquid petroleum gas)), in der Kontrolle von Luftverunreinigungen (z.B. Kohlenstoffmonoxid (CO), O_3 und NO_x) oder als Alkoholtest im Autoverkehr [44].

Herkömmliche Gassensoren nutzen analytische Methoden, wie UV-Absorptionsvermögen, optische, optochemische, oder elektrochemische Effekte, Fluoreszenz sowie Chemilumineszenz. Diese Methoden beruhen auf der periodischen Analyse der umgebenden Luft mit relativ großen und teuren Geräten. Geringe Gaskonzentrationen können damit meist nicht detektiert werden. Im Gegensatz dazu bieten konduktometrische Halbleitersensoren eine einfache, kostengünstige Alternative [94]. Die Anwendung von halbleitenden Metalloxiden bietet sich dabei an, da sie typischerweise selbst-passiviert gegenüber Sauerstoff sind [92]. Weitere Vorteile der Metalloxide liegen in der Reversibilität der Gaswechselwirkung, einer schnellen Reaktion des Sensors auf veränderte Umwelteinflüsse, ihrer kompakten Bauweise sowie ihrer Langlebigkeit und Robustheit [94].

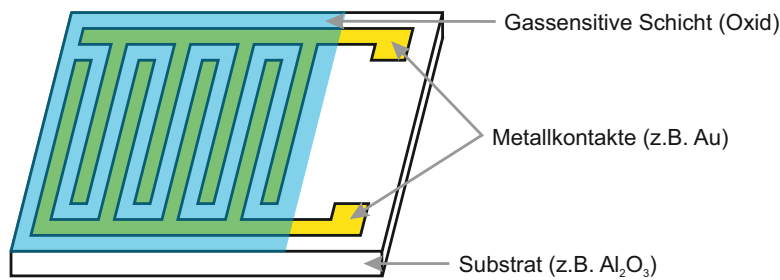


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau eines Halbleitergassensors nach Ref. [95].

Planare Halbleitergassensoren sind sehr einfach aufgebaut. Sie bestehen im wesentlichen aus der gassensitiven Schicht und den Kontaktelektroden. Die Elektroden können dabei auch in die sensitive Schicht integriert werden. Der prinzipielle Aufbau nach [95] ist in Abb. 2.3 dargestellt. Gemessen wird die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Gaswechselwirkung mit der sensitiven Oberfläche [96]. Optional können zur Desorption von Gasen noch UV LEDs [36] bzw. Heizelemente [97] in die Gassensoren integriert werden.

2.3.2 Adsorption und Oberflächendipol

Bei der Anlagerung von Gasteilchen an die Festkörperoberfläche wird allgemein unterschieden zwischen Physisorption und Chemisorption. Die Wirkung der Physisorption beruht auf Van der Waals Kräften zwischen den Atomen/Molekülen des Gases und der Oberfläche des Festkörpers. Bei der Chemisorption hingegen bilden die Gasteilchen kovalente oder ionische Bindungen mit der Oberfläche aus. Das bedeutet, dass die elektronische Struktur verändert wird und z.B. Molekülorbitale hybridisiert werden [98].

Physisorbierte Teilchen haben typischerweise einen relativ großen Abstand zur Oberfläche und sind parallel zur Oberfläche mobil. Die Bindungsenergie der Adsorbate ist gering, aufgrund der nur schwachen van der Waals Wechselwirkung [98].

Eine stärkere Bindung der Oberflächenadsorbate wird durch eine chemische Reaktion mit der Festkörperoberfläche erreicht. Die dabei ausgebildeten kovalenten oder ionischen Bindungen kennzeichnen die Chemisorption. Bei der Überlagerung der Valenzorbitale von Festkörperoberflächenatomen und den Adsorbatteilchen kommt es zu einer Hybridisierung der Orbitale und zu Ladungstransferzuständen. Dabei können Elektronen vom Festkörper zum Adsorbat oder in umgekehrter Richtung transferiert werden [98].

Bei der Chemisorption kann es auch zur Dissoziation der ursprünglichen Adsorbatspezies an der Oberfläche kommen. Ein typisches Beispiel dafür ist die Adsorption von molekularem Wasserstoff (H_2) an Metalloberflächen. Dabei dissoziiert das Wasserstoffmolekül zu Wasserstoffatomen, die an die Oberfläche binden [98].

An eine Festkörperoberfläche adsorbierte Teilchen haben allgemein einen signifikanten Einfluss auf die elektronische Oberflächenstruktur. Über die chemische Bindung werden die

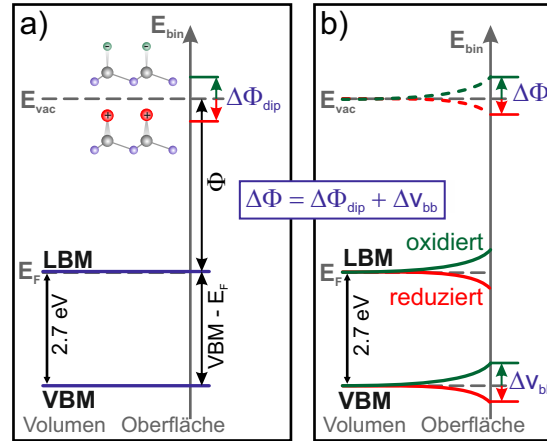


Abb. 2.4: Schematischer Verlauf von Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum. a) Entstehung eines Oberflächendipols durch positiv bzw. negativ geladene Oberflächenadsorbate und b) Einfluss einer oxidierenden bzw. reduzierenden Oberflächenpräparation auf die Oberflächenbandverbiegung.

Oberflächenelektronen umverteilt [98]. Dadurch kann sich die Oberflächenbandverbiegung verändern. Schematisch ist dies in Abb. 2.4 b) dargestellt. Unter der Reduktion der Oberfläche ist der Effekt der Sauerstoffabgabe (bzw. Desorption von Sauerstoff) und elektronisch äquivalenter Prozesse zu verstehen. Dabei werden Elektronen an die Oberflächenatome abgegeben wodurch das Valenzband und das Leitungsband an der Oberfläche nach unten gebogen werden. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn bei der Oxidation im einfachsten Fall Sauerstoff an die Oberfläche gebunden wird und damit den Atomen an der Festkörperoberfläche Elektronen entzieht. Dadurch entsteht an der Oberfläche eine Aufwärtsbandverbiegung [56, 99]. Weiterhin können elementare Dipole entstehen, wenn die adsorbierten Moleküle eigene statische Dipolmomente aufweisen. Dies hat Einfluss auf die Austrittsarbeit von Elektronen aus der Festkörperoberfläche [98].

Die Austrittsarbeit Φ eines Materials ist definiert als Energiedifferenz zwischen Fermienergie E_F und Vakuumenergie E_{Vac} . Die Austrittsarbeit beschreibt damit die Energie, die nötig ist ein Elektron aus dem Volumen des Festkörper durch die Oberfläche aus dem Material zu transferieren ohne es von der Oberfläche weg zu bewegen [98].

Durch die Chemisorption von Atomen oder Molekülen werden Ladungen zwischen dem Festkörper und dem Adsorbat verschoben. Dadurch entstehen zusätzliche Dipole an der Oberfläche, deren Feld die emittierten Elektronen beeinflusst, was wiederum die Austrittsarbeit verändert. Dabei stellen wie in Abb. 2.4 a) gezeigt negativ geladene Oberflächenadsorbate eine zusätzliche Barriere für austretende Elektronen dar. Dadurch erzeugen sie eine Zunahme der Austrittsarbeit. Positiv geladene Oberflächenadsorbate hingegen senken die Austrittsarbeit der Elektronen. Auch bei der Physisorption können Änderungen der Austrittsarbeit beobachtet werden, da durch die Adsorbate Spiegelladungen unter der Oberfläche des Festkörpers gebildet werden [98].

2.3.3 Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik beschreibt das Zusammenspiel von Oberflächenadsorbaten und der umgebenden Gasphase. Dabei ist die Oberflächenbedeckung eines Festkörpers, der einem Gas ausgesetzt ist, durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse bestimmt. Die Adsorptionsrate u wird bestimmt durch die Anzahl der Teilchen N , die in der Zeit t auf die Oberfläche treffen, und einen Haftkoeffizienten S , der beschreibt, welcher Anteil der auftreffenden Teilchen an die Oberfläche adsorbiert. Aus der Kinetischen Gastheorie kann die Teilchenzahl in Abhängigkeit vom Druck p , der Temperatur T und der Masse des Adsorbatteilchens m berechnet werden. Für die Adsorptionrate ergibt sich daraus [98]:

$$u = S \cdot \frac{dN}{dt} = S \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.1)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante. Die Oberflächenbedeckung ϑ , also die Anzahl der adsorbierten Teilchen pro Flächeneinheit, kann daraus berechnet werden:

$$\vartheta = \int u dt = \int S \cdot \frac{dN}{dt} dt \quad (2.2)$$

Der Haftkoeffizient S umfasst dabei Faktoren des mikroskopischen Adsorptionsprozesses: Bei der Adsorption muss eine Adsorptionsbarriere überwunden werden. Nur Teilchen mit einer Auftreffenergie von mindestens der Aktivierungsenergie E_{Act} können an die Oberfläche anbinden. Daher beinhaltet S einen Boltzmann-Term $e^{-E_{Act}/kT}$. Weiterhin spielt die Orientierung der Adsorbatteilchen in Bezug auf die freien Oberflächenbindungen, ihre Mobilität an der Oberfläche und der Ort ihres Aufpralls eine Rolle für die Adsorption. Ein Teil der Energie des Adsorbatteilchens muss an den Festkörper abgegeben werden, da es sonst aufgrund der Substratanregung (z.B. Phononen, Plasmonen) wieder desorbiert wird. All diese Effekte werden im Kondensationskoeffizienten σ zusammengefasst. Auch die Anzahl freier Oberflächenbindungen beeinflusst S . Je mehr Bindungen besetzt sind, bzw. je höher die Oberflächenbedeckung ist, umso geringer wird die Adsorptionsrate. Dies wird durch einen Besetzungsfaktor $f(\vartheta)$ dargestellt [98]. Somit ergibt sich für den Haftkoeffizienten:

$$S(\vartheta) = \sigma f(\vartheta) e^{-E_{Act}/kT} \quad (2.3)$$

Die Desorption wird beschrieben durch die Desorptionsrate v . Zur Desorption muss eine Energiebarriere $E_{Des} = E_{Bin} + E_{Act}$ überwunden werden. Die Desorptionsrate ist daher proportional zu $e^{-E_{Des}/kT}$ und abhängig von der Bindungsenergie E_{Bin} . Weiterhin hängt v von der Oberflächenbedeckung ($\bar{f}(\vartheta)$) und räumlichen sowie Mobilitätsfaktoren ($\bar{\sigma}$) ab [98]. Damit ist die Desorptionsrate bestimmt als:

$$v = \bar{\sigma} \bar{f}(\vartheta) e^{-E_{Des}/kT} \quad (2.4)$$

Der Besetzungsfaktor $f(\vartheta)$ (und auch $\bar{f}(\vartheta)$) ist abhängig von der Anzahl der Teilchen n , in die ein Gasmolekül an der Oberfläche dissoziiert. Für eine geringe Oberflächenbedeckung ($\vartheta \ll 1$) gilt [98]:

$$f(\vartheta) = (1 - \vartheta)^n \quad (2.5)$$

bzw.

$$\bar{f}(\vartheta) = \vartheta^n \quad (2.6)$$

Im Thermodynamischen Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Festkörperoberfläche sind die Adsorptions- und Desorptionsraten gleich. Damit ergibt sich [98]:

$$p = \sqrt{2\pi mkT} \cdot \frac{\bar{\sigma}}{\sigma} \cdot e^{-E_{Bin}/kT} \cdot \frac{\bar{f}(\vartheta)}{f(\vartheta)} = \frac{1}{A} \frac{\bar{f}(\vartheta)}{f(\vartheta)} \quad (2.7)$$

Die Oberflächenbedeckung im Gleichgewicht ist hauptsächlich von Temperatur und Druck des angebotenen Gases abhängig. Für eine bestimmte Temperatur ist der Faktor A konstant. Die druckabhängige Oberflächenbedeckung bei einer bestimmten Temperatur wird als Langmuir-Isotherme bezeichnet. Für den einfachsten Fall einer nicht-dissoziativen Adsorption ($n = 1$) berechnet sich die Oberflächenbedeckung als [98]:

$$\vartheta(p) = \frac{Ap}{1 + Ap} \quad (2.8)$$

Mit steigendem Druck nimmt bei konstanter Temperatur die Oberflächenbedeckung zu. Bei den Experimenten im Ultrahochvakuum sind daher nur sehr geringe Bedeckungen unter einer Monolage zu erwarten.

2.3.4 Gaswechselwirkung mit In_2O_3

Indiumoxid findet typischerweise für die Detektion von Ozon Anwendung. Es zeigte sich, dass die Sensitivität gegenüber Ozon signifikant größer ist, als gegenüber anderen Gasen wie NO_2 , CO , H_2 , Schwefeloxid (SO_2) und Ammoniak (NH_3) [1]. Die In_2O_3 basierten Gassensoren zeigen einen starken Einfluss der Temperatur auf die Sensorantwort. Dabei ist das Optimum von vielen Faktoren abhängig: der Schichtdicke, dem adsorbierenden Gas, Korngröße oder allgemein der Kristallinität [1, 34, 100–102]. Das Temperaturoptimum schwankt daher in einem relativ großen Bereich von 100 °C bis 250 °C [1, 25]. Trotz der großen Temperaturabhängigkeit wurde bereits gezeigt, dass In_2O_3 Gassensoren auch bei Raumtemperatur operieren [28].

Für die Anwendung als Gassensor spielen die Oberflächenbandverbiegung und damit verbundene Ladungsträgerverteilung von In_2O_3 eine entscheidende Rolle. Der von In_2O_3 ausgebildete SEAL wird durch eine Sauerstoffplasmabehandlung, also die Adsorption reaktiver Sauerstoffspezies, verarmt [56]. Zur Entstehung der Akkumulationsschicht existieren theoretische Untersuchungen gestützt durch experimentelle Befunde, dass die Akkumulation

durch Sauerstoffvakanzan bzw. freie Bindungen an der In_2O_3 Oberfläche hervorgerufen wird [69, 103].

Ein Schwerpunkt der In_2O_3 Gassensorik-Forschung liegt in der Verbesserung der sensitiven Eigenschaften über gezielte Dotierung des Materials. Dabei muss zwischen Akzeptor- (z.B. Mg) und Donatordotierung (z.B. Sn) unterschieden werden. So wird in Ref. [77] eine Reduktion der Leitfähigkeit von In_2O_3 durch Mg-Dotierung und Tempern in Sauerstoff erreicht. Eine Dotierung mit Sn führt zu einer erhöhten Leitfähigkeit [73, 104]. Für die Gassensorik ist die Akzeptordotierung mit Mg vorteilhaft, um die Leitfähigkeit im Volumen zu senken und so den Einfluss des Oberflächenleitfähigkeit auf die Gesamtleitfähigkeit der Schicht zu erhöhen [84].

Das Verhalten von nanokristallinem, defektreichem In_2O_3 während der Wechselwirkung mit Gasen, wie Ozon, Wasser oder Sauerstoff wurde in Ref. [40] untersucht. Dabei wird die Anbindung der Gase an den Oberflächendefekten postuliert. Weitere Gaswechselwirkungsuntersuchungen führten Brinzari et al. [41, 42] an In_2O_3 Oberflächen mit Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid durch. Das Gasangebot von jeweils 100 Langmuir (L)¹ erfolgte im Hochvakuum ($p \approx 10^{-7} \text{ mbar}$). Bei gleichzeitigem Heizen der Proben auf 350 °C führte sowohl Sauerstoff als auch Kohlenstoffmonoxid zur Oxidation der durch Tempern in Vakuum reduzierten In_2O_3 Oberfläche.

2.4 Photoeffekt

Beim Bestrahlen von Festkörperoberflächen mit Photonen, konkurrieren im Wesentlichen drei verschiedene Effekte: der Photo-, Auger- und Comptoneffekt. Alle drei Effekte sind in Abb. 2.5 schematisch dargestellt.

Der *Comptoneffekt* beschreibt die Streuung eines Photons an einem Elektron. Beim Comptoneffekt findet analog zur Klassischen Physik ein elastischer Stoß zwischen dem Photon und einem Elektron statt, bei dem Energie- und Impulserhaltungssatz gelten [105]. Signifikant tritt der Comptoneffekt nur bei einer Anregung mit harter Röntgenstrahlung ($h\nu > 100 \text{ keV}$) auf [106]. Daher hat er keinen Einfluss auf die Effekte bei der Photoelektronenspektroskopie.

Der *äußere Photoeffekt* wurde erstmal von Heinrich Hertz 1887 beobachtet [109]. Die Erklärung zu den Beobachtungen von Hertz lieferte 1905 Albert Einstein [110]. Beim Photoeffekt werden Elektronen aus einem Festkörper durch eine Bestrahlung mit Photonen angeregt und zum Teil emittiert (vergleiche Abb. 2.5). Die Energie der emittierten Photoelektronen hängt dabei von der Bindungsenergie im Material und der Energie der anregenden Photonen ab. Die spektrale Quantenausbeute beschreibt dabei die Anzahl der emittierten Photoelektronen pro auftreffendem Photon. Die Quantenausbeute wird reduziert durch [105]:

- die Reflexion der auftreffenden Photonen an der Festkörperoberfläche

¹Ein Langmuir entspricht einem Gasangebot bei einem Torr für eine Mikrosekunde.

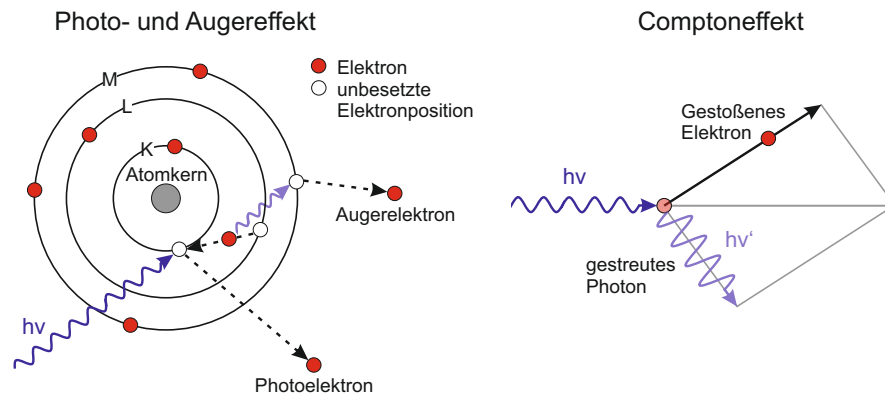


Abb. 2.5: Schema zum Photo-, Auger- und Comptoneffekt nach [107, 108].

- das tiefere Eindringen der Photonen in den Festkörper, als Photoelektronen den Festkörper verlassen können
- die Limitierung, dass nicht jedes angeregte Elektron auch emittiert wird.

Die Austrittstiefe der Photoelektronen wird limitiert durch elastische und inelastische Stöße mit den Atomen bzw. Elektronen des Festkörpers. Die dadurch verursachten Energieverluste führen zu einer energetischen Verschiebung (Sekundärelektron) oder Unterdrückung des Photoelektrons [105].

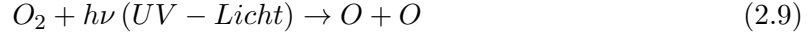
Der Photoeffekt liefert dabei Informationen über die Bindungsenergie der Kernniveaustände als auch über Valenzbandzustände. Daher kann er genutzt werden um die Änderung der Valenzbandstruktur eines Festkörpers durch beispielsweise die Anbindung von Gasen zu untersuchen.

Während der Photoemission kommt es zu Sekundärprozessen, wie z.B. der *Augerelektronenemission*. Dabei wird ein, durch die Emission eines Photoelektrons entstehendes, Loch durch ein Elektron aus einem höheren energetischen Zustand aufgefüllt. Die dabei in Form eines Photons freigesetzte Energie dient der Emission eines dritten Elektrons, dem Augerelektron (siehe Abb. 2.5). Die Energie des emittierten Augerelektrons ist unabhängig von der Energie der anregenden Photonen, jedoch abhängig vom untersuchten Element. Die Augerelektronenspektroskopie dient daher auch der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. Die geringere Energie der Augerelektronen und die damit verbundene reduzierte Austrittstiefe verursachen eine erhöhte Oberflächensensitivität der Augerspektroskopie im Vergleich zur Photoelektronenspektroskopie [105].

2.5 Ozonentstehung

Bei der Bildung von Ozon muss unterschieden werden in stratosphärisches Ozon (Ozonschicht) und troposphärisches Ozon (nahe der Erdoberfläche) [111].

Die natürliche Bildung von Ozon in der Stratosphäre erfolgt über die Spaltung molekularen Sauerstoffs durch UV Licht niedriger Wellenlänge (kleiner 242 nm):

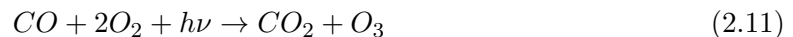
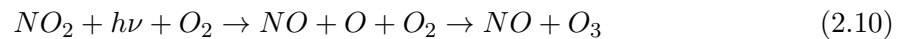


Der atomare Sauerstoff reagiert daraufhin mit molekularem Sauerstoff unter der Bildung von O_3 [111]. In der Stratosphäre (bzw. der Ozonschicht) entsteht eine hohe Ozonkonzentration, da in diesem mittleren Bereich der Atmosphäre zwei Effekte zusammen kommen. Zum einen nimmt die von der Sonne kommende UV Strahlung monoton mit der durchstrahlten Atmosphäre ab. Das bedeutet, dass in den äußeren Schichten der Atmosphäre die Intensität der UV Strahlung höher ist, und damit die Wahrscheinlichkeit der Sauerstoffspaltung und Ozonbildung größer ist. Gleichzeitig nimmt die Sauerstoffkonzentration mit zunehmender Entfernung von der Erdoberfläche ab. In den äußersten Schichten ist daher die Sauerstoffkonzentration zu gering, um viele wirksame Zusammenstöße der Sauerstoffatome mit molekularem Sauerstoff zu erreichen und damit viel Ozon zu bilden. In der Stratosphäre halten sich beide Faktoren die Waage und das Optimum der atmosphärischen Ozonproduktion wird erreicht [111].

In der Ozonschicht wird Ozon durch die Bestrahlung mit UV Licht wieder zu molekularem und atomarem Sauerstoff gespalten. Da beide Reaktionspartner im Anschluss wieder Ozon bilden können, wird das Ozon dadurch nicht abgebaut. Stattdessen dient diese Reaktion der Absorption von UV Strahlung und damit dem Schutz der Lebens auf der Erde [111].

Über katalytische Prozesse wird das Ozon in der Ozonschicht abgebaut. Mögliche Katalysatoren sind dabei OH-Radikale, Stickstoffmonoxid, Chlor- und Bromatome. In geringen Mengen sind die Katalysatoren natürlich in der Stratosphäre enthalten. Durch menschliche Einflüsse werden katalytisch zum Ozonabbau beitragende Substanzen in der Stratosphäre angereichert und tragen dadurch zum Abbau der Ozonschicht bei [111].

Ein Teil des troposphärischen Ozons wird über Luftzirkulation aus der Stratosphäre in die Nähe der Erdoberfläche transportiert. Der überwiegende Teil des Ozons an Erdoberfläche wird jedoch über photochemische Reaktionen gebildet. Eine zentrale Rolle spielt dabei NO_x , aber auch CO [2]. Unter Einwirkung von Solarstrahlung ($h\nu$) sind folgende Reaktionen möglich:



Wie den Reaktionsgleichungen zu entnehmen, spielen vor allem Stickoxide eine zentrale Rolle in der Ozonbildung. Daher ist ein Sensor, der Stickoxide und Ozon separat detektieren kann, von Interesse.

3 Experimentelle Details

3.1 Schichtwachstum

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde mittels plasmaunterstützter Molekularstrahlepitaxie (PAMBE, engl. plasma-assited molecular beam epitaxy) oder metallorganischer chemischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) hergestellt. Die Schichten wurden im Rahmen des Projektes „Seebeck Gassensoren“ finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) bei Projektpartnern am Paul-Drude-Institut (PDI) für Festkörperelektronik und am Fraunhofer Institut für angewandte Festkörperphysik (IAF) gewachsen und anschließend unter Normalatmosphäre transportiert.

3.1.1 Plasmaunterstützte Molekularstrahlepitaxie

Die plasmaunterstützte Molekularstrahlepitaxie ist ein Verfahren zur Herstellung dünner, epitaktischer Schichten. Die Palette der mittels MBE herstellbarer Schichten reicht von Oxiden über Halbleiter bis hin zu Metallen. In der Halbleiterindustrie und -forschung werden defektarme Schichten für elektronische Bauelemente gewachsen [112].

Das PAMBE Wachstum erfolgt im Ultrahochvakuum (UHV) auf gereinigten und möglichst glatten Substraten. Dabei wird zwischen Homoepitaxie (Substrat und Schicht sind aus dem gleichen Material) und Heteroepitaxie (Substrat und Schicht sind unterschiedliche Materialien) unterschieden [113].

Bei der Heteroepitaxie wird für das Wachstum defektarmer, orientierter Schichten ein Substrat gewählt, bei dem die Gitterparameter an die Schicht angepasst sind (vgl. Berechnungen im Kapitel 3.1.3). Für das epitaktische Wachstum von In_2O_3 stehen keine homoepitaktischen Substrate zur Verfügung, deshalb erfolgt das Wachstum auf Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid bzw. auf Al_2O_3 (Saphir). Zum Wachstum von In_2O_3 wird metallisches Indium aus sogenannten Effusionszellen (Knudsen-Zellen) kontrolliert sublimiert. Der Materialstrom ist auf das in der Regel auf 800°C geheizte Substrat gerichtet [114]. Die zum Wachstum notwendigen Sauerstoffradikale werden mittels einer speziellen Plasmaquelle erzeugt, die ein Wachstum bei etwa $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ erlaubt. Optionale Dotierelemente wie Mg oder Ni werden ebenfalls aus Effusionszellen sublimiert. Das Wachstum der Schicht wird dabei in situ mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED, von engl. reflection high-energy electron diffraction) kontrolliert [113].

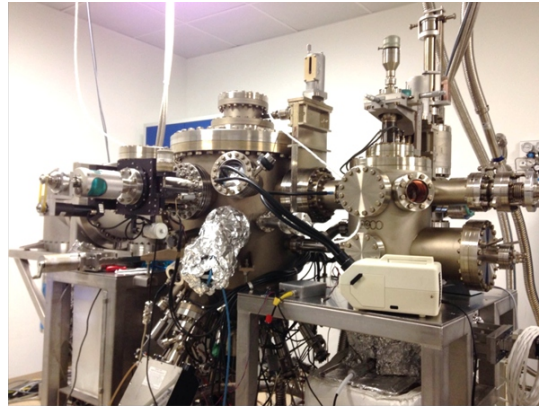


Abb. 3.1: Wachstumskammer für PAMBE am Paul-Drude Institut für Festkörperelektronik in Berlin.

Der Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von Julius Rombach am PDI mittels PAMBE gewachsen [80, 84]. Abb. 3.1 zeigt die für das Probenwachstum verwendete Vakuumanlage. Die Abscheidung bei 800°C erfolgte auf (111)-orientiertem (bzw. (100)-orientiertem) Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ(111) bzw. YSZ(100)) zur Bildung einkristalliner Schichten oder auf (0001)-orientiertem Aluminiumoxid ($\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$) für texturiertes In_2O_3 . Es wurden dabei Schichtdicken von 300 nm bis 400 nm gewachsen. Optional wurden die Schichten mit Magnesium oder Nickel dotiert. Dabei wurden über eine Variation der Sublimationstemperatur Dotierungskonzentrationen von bis zu 10^{21} cm^{-3} realisiert. Der Dotierungsgehalt wurde mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) am Fraunhofer IAF überprüft. Alle Proben wurden unter Sauerstoff-reichen Wachstumsbedingungen, also einem Überangebot von Sauerstoff, gewachsen.

3.1.2 Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung

Die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung ist ein spezielles Beschichtungsverfahren aus der Gruppe der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD). Der Name leitet sich von den metallorganischen Verbindungen ab, die als Quelle (Präkursoren) für die Gruppe II- oder III-Elemente dienen. Bei diesen Präkursoren werden Moleküle aus einem Metallatom (oder Halbmetall, wie Silizium, Phosphor oder Arsen) und einer entsprechenden Anzahl organischer Gruppen (Methyl-, Ethyl-) gebildet [115].

Ein Trägergas strömt durch die mit metallorganischen Stoffen gefüllten sogenannten Bubbler. Abhängig vom Dampfdruck, und damit von der Temperatur, belädt es sich mit Material und transportiert es in den Reaktor. Über der geheizten Substratoberfläche zersetzen sich die metallorganischen Verbindungen. Dabei bilden die Metallatome zusammen mit dem meist gasförmig eingeleiteten Stoffen der IV-, V- oder VI-Hauptgruppe entsprechende Verbindungen. Ein Teil adsorbiert an der beheizten Substratoberfläche. Durch Oberflächendifusionsprozesse werden die Atome an energetisch günstigen Gitterplätzen an die



Abb. 3.2: Wachstumskammer für MOCVD am Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg im Breisgau.

Oberfläche gebunden. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden desorbiert und gemeinsam mit den nicht angelagerten Präkursoren aus der Reaktionskammer transportiert. Typische MOCVD Prozesse arbeiten in einem Druckbereich von unter 1 mbar bis Atmosphärendruck und einer Substrattemperatur von 300 °C bis 1200 °C. Das Feld, der mittels MOCVD herstellbaren Schichten, reicht von Metallen über Carbide, Nitride und Oxide bis hin zu III-V-Halbleitern oder II-VI-Halbleitern [115].

Die untersuchten MOCVD Proben wurden von Chunyu Wang bzw. Markus Mischo am Fraunhofer IAF in Freiburg im Breisgau in einem horizontalen MOCVD Reaktor (AIXTRON 200) abgeschieden (gezeigt in Abb.3.2). Zur Herstellung der ca. 300 nm dicken In_2O_3 Schichten auf Al_2O_3 wurden Trimethylindium ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$) und Distickstoffoxid (N_2O) als Präkursoren und Stickstoff (N_2) als Trägergas verwendet. Das Schichtwachstum beginnt mit der Abscheidung einer ca. 22 nm dicken Keimbildungsschicht bei 500 °C, auf die die 300 nm dicke In_2O_3 Schicht bei 1000 °C aufgewachsen wurde [87].

3.1.3 Anpassung des Kristallgitters des In_2O_3 an das Substrat

Thermische Eigenschaften von In_2O_3

Die thermischen Eigenschaften von Indiumoxid sind für diese Arbeit bedeutend, da die Proben im Vakuum getempert werden sollen und durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht mechanische Spannungen im Material entstehen können. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und β wurden in der Literatur bestimmt als:

$$\alpha = 6,15 \times 10^{-6} \text{ 1/K} \text{ und } \beta = 3,15 \times 10^{-9} \text{ 1/K}^2 \text{ [116] bzw.}$$

$$\alpha = 7,20 \times 10^{-6} \text{ 1/K} \text{ und } \beta = 1,15 \times 10^{-9} \text{ 1/K}^2 \text{ [117].}$$

Diese thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollen im folgenden Kapitel 3.1.3 mit denen der Substratematerialien verglichen werden, um so die temperaturabhängige Gitterfehl-

sung abschätzen zu können. Für die folgenden Berechnungen wurden die Koeffizienten aus [116] verwendet.

Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) ist eine Keramik, die in der kubisch-flächenzentrierten Fluoritstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) kristallisiert. Sie hat eine Gitterkonstante von $a_{YSZ} = 5,1423 \text{ \AA}$ [55]. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind bekannt als:

$$\alpha = 9,62 \times 10^{-6} \text{ 1/K} \text{ und } \beta = 3,02 \times 10^{-9} \text{ 1/K}^2 \text{ [118].}$$

Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Al_2O_3) kristallisiert in der hexagonalen Korundstruktur (Raumgruppe $R\bar{3}c$) mit den Gitterparametern $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,7626 \text{ \AA}$ und $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 13,0032 \text{ \AA}$ [119]. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden angenommen als:

$$\alpha = 5,7 \times 10^{-6} \text{ 1/K} \text{ und } \beta = 1,07 \times 10^{-9} \text{ 1/K}^2 \text{ [120].}$$

Gitterfehlانpassung

Um die Fehlanpassung (FA) des Gitters zu bestimmen, muss zunächst die Gitterkonstante a von Substrat und Schicht in Abhängigkeit der Temperatur T mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und β berechnet werden [117]:

$$a = a_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T + \beta \cdot T^2) \quad (3.1)$$

Die Fehlanpassung des Gitters wird berechnet unter Berücksichtigung der Ausrichtung der In_2O_3 Schicht auf dem jeweiligen Substrat. Die in dieser Arbeit verwendeten YSZ Substrate sind (111) bzw. (001) orientiert, die aufgewachsene In_2O_3 Schicht ist im Vergleich zum Substrat gleich orientiert. Dadurch können zur Berechnung der Gitterfehlانpassung die Gitterparameter direkt verglichen werden. Weiterhin ist die Fehlanpassung unabhängig von der Oberflächenorientierung, solange sich die Orientierung der In_2O_3 Schicht der des Substrates anpasst. Da die hauptsächlich in dieser Arbeit untersuchte (111) Orientierung auch die energetisch bevorzugte Oberflächenorientierung ist [49], kann in diesem Fall davon ausgegangen werden. Im Vergleich zu YSZ ist der Gitterparameter von In_2O_3 etwa doppelt so groß [55]. Das bedeutet, auf die Kante von zwei Elementarzellen des YSZ wächst eine des In_2O_3 auf. Dadurch berechnet sich die Fehlanpassung FA für die auf YSZ gewachsenen In_2O_3 Schichten als:

$$FA_{YSZ} = 1 - \frac{a_{\text{In}_2\text{O}_3}}{2 \cdot a_{YSZ}} \quad (3.2)$$

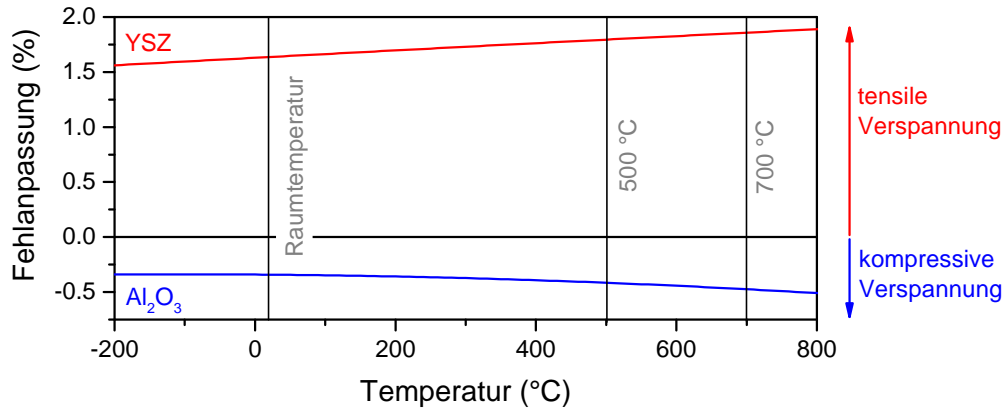


Abb. 3.3: Gitterfehlanpassung für In_2O_3 Schichten gewachsen auf YSZ oder Al_2O_3 in Abhängigkeit der Proben temperatur.

Al_2O_3 kristallisiert in einer hexagonalen Kristallstruktur [119], dadurch wird die Berechnung der Fehlanpassung des Kristallgitters etwas komplexer. Auf die (0001) Oberfläche des Al_2O_3 wird In_2O_3 in (111) Orientierung aufwachsen. Dadurch ist das Gitter des In_2O_3 im Vergleich zum Substrat verdreht und in die a-Richtung des Al_2O_3 wird die Flächendiagonale des In_2O_3 ($\sqrt{2} \cdot a$) aufgewachsen. Im Vergleich der angepassten Gitterparameter fällt auf, dass auf eine Flächendiagonale des In_2O_3 drei Einheitszellen des Al_2O_3 kommen. Dadurch lässt sich die Fehlanpassung des Gitters berechnen als:

$$FA_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - \frac{\sqrt{2} \cdot a_{\text{In}_2\text{O}_3}}{3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (3.3)$$

Mit den Gitterparametern und thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde die temperaturabhängige Fehlanpassung des Gitters berechnet und in Abb. 3.3 grafisch dargestellt. Bei Raumtemperatur ergibt sich eine Fehlanpassung von +1,6 % für die YSZ Substrate und – 0,3 % für die Al_2O_3 Substrate. Eine positive Fehlanpassung im Falle der YSZ Substrate zeigt, dass die In_2O_3 Schicht tensil verspannt ist. Im Gegensatz dazu wird die In_2O_3 Schicht auf den Al_2O_3 Substraten kompressiv verspannt. Bei höheren Temperaturen nimmt der Betrag der Fehlanpassung für beide Substrate zu, für die Schichten auf YSZ bedeutet dies eine Zunahme der tensilen Verspannung, das zum Aufreißen der In_2O_3 Schicht führt. Dadurch ergibt sich eine höhere thermische Stabilität für die In_2O_3 Schichten auf Al_2O_3 .

3.2 Untersuchte In_2O_3 Schichten

Zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit untersuchten Schichten, sind in Tabelle 3.1 die unterschiedlich gewachsenen Proben kurz dargestellt. Die In_2O_3 Proben unterscheiden sich in der Wachstumsmethode (MOCVD und PAMBE), dem verwendeten Substrat (Al_2O_3

und YSZ) - und damit auch in ihrer Kristallinität und Oberflächenorientierung - sowie in ihrem Mg- und Ni-Dotierungsgehalt. Für die undotierten, mittels PAMBE gewachsenen In_2O_3 Schichten wurden mehrere Proben bei gleichen Wachstumsparametern hergestellt. Diese Proben unterscheiden sich leicht in ihren elektrischen Kenndaten und der Ausprägung des Gaswechselwirkungsverhalten aufgrund experimenteller Schwankungen beim Wachstum. Für die im Folgenden vorgestellten Präparationsmethoden und Gaswechselwirkungsexperimente wurden nur ausgewählte Proben untersucht.

Wachstum	Substrat	Kristallinität	Orientierung	Mg-Gehalt cm^{-3}	Ni-Gehalt cm^{-3}
MOCVD	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	texturiert	(111)	–	–
PAMBE	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	texturiert	(111)	–	–
				4×10^{17}	–
				2×10^{18}	–
				1×10^{20}	–
PAMBE	YSZ(111)	einkristallin	(111)	5×10^{20}	–
				–	–
				1×10^{20}	–
				1×10^{21}	–
PAMBE	YSZ(100)	einkristallin	(100)	–	2×10^{18}
				–	2×10^{19}
				–	–

Tab. 3.1: Übersicht über die untersuchten In_2O_3 Schichten.

3.3 Einführung in die verwendete Messtechnik

Der Fokus der Arbeit liegt in in situ Untersuchungen von Gaswechselwirkungen mit der In_2O_3 Oberfläche. Dadurch fanden die meisten Experimente an einem Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul der Firma Omicron NanoTechnology GmbH statt. Dieses besteht aus drei Kammern, zwischen denen Proben ohne Unterbrechung des Vakuums transferiert werden können:

- Die Schleuse hat einen Basisdruck von ca. $3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. Im Rahmen der Arbeit wurde die Schleuse zu einer komplexen Präparations- und Messkammer erweitert. Es wurden Aufbauten zur in situ Van-der-Pauw-Leitfähigkeitsmessung, zur Sauerstoffplasmabehandlung, zur Ozonbehandlung, zur Beleuchtung mit UV-Licht und zur Kelvinsondenmessung entwickelt, realisiert und für die Probenpräparation und -analyse angewandt. In der Schleuse wurden daher alle Gaswechselwirkungsexperimente durchgeführt.
- Die MBE-Kammer hat einen Basisdruck von ca. 10^{-10} mbar . Hier erfolgte das Heizen der Proben in Vakuum. Des Weiteren kann in dieser Kammer Indium auf die Probenoberfläche gedampft werden oder ein reinigendes Sputtern mit Ar-Ionen der Oberfläche

durchgeführt werden. Das Sputtern der In_2O_3 Schichten führt zum Ar-Einbau und zur Anreicherung von Gitterdefekten an der Oberfläche. Um die Einflüsse dieser Defekte zu vermeiden, wurden die Proben nicht gesputtert um eine adsorbatfreie Oberfläche zu erreichen.

- Die Analytik-Kammer hat einen Basisdruck von unter 10^{-10} mbar . In dieser Kammer erfolgt die Probencharakterisierung mittels oberflächensensitiver Charakterisierungsmethoden (hauptsächlich XPS und UPS).

Im folgenden Kapitel sollen die Grundlagen der verwendeten Messtechnik, die Messparameter sowie die Möglichkeiten der Verfahren aufgezeigt werden. Etwas ausführlicher soll dabei auf die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung nach Van-der-Pauw und einen an die Messapparatur angepassten Aufbau für Kelvinsondenmessungen eingegangen werden.

3.3.1 Photoelektronenspektroskopie

Der Fokus der Arbeit liegt in der Untersuchung der chemischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften von In_2O_3 vor und nach gezielten Gaswechselwirkungsexperimenten. Dazu wurden hauptsächlich Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführt.

Der für dieses Messverfahren genutzte äußere Photoeffekt (siehe Kapitel 2.4) bewirkt, dass Elektronen einer Festkörperoberfläche durch Photonenbestrahlung emittiert werden. Diese Wechselwirkungen sind schematisch in Abb. 3.4 zusammengefasst. Oberflächenadsorbate führen dabei zu einer Abschirmung des Signals der Halbleiterschicht.

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die kinetische Energie E_{Kin} und die Intensität der emittierten Elektronen gemessen. Die kinetische Energie ist dabei eine Funktion der Bindungsenergie E_{Bin} der Elektronen im Material [121]:

$$E_{Kin} = h\nu - E_{Bin} + \Phi \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung ist h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz der Photonen. Das Produkt $h\nu$ beschreibt die Energie der eingestrahlten Photonen und Φ die Austrittsarbeit des Analysators, wenn dieser im elektrischen Kontakt mit dem Probenmaterial steht. Φ kann über Kalibrierungsmessungen ermittelt werden, $h\nu$ wird durch die Wahl der Photonenquelle bestimmt. So wird je nach verwendeter Photonenquelle zwischen Röntgen-(XPS) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) unterschieden. Mit XPS lassen sich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche (Informationstiefe $< 10 \text{ nm}$) sowie die chemische Umgebung der detektierten Elemente bestimmen. Dabei können alle Elemente ab einer Konzentration von ca. $0,1 \text{ at\%}$ detektiert werden. Die Informationstiefe wird dabei nicht durch die Energie der Photonen limitiert, sondern durch die mittlere freie Weglänge

λ der emittierten Elektronen im Festkörper [121]. Aus der genauen energetischen Lage der Kernniveaus und des Valenzbandes lassen sich elektronische Oberflächeneigenschaften, wie z.B. eine Änderung der Bandverbiegung, ermitteln.

UPS Messungen hingegen sind durch die geringere Anregungsenergie, und der daraus folgenden geringeren kinetischen Energie der emittierten Elektronen deutlich oberflächensensitiver. Sie ermöglichen dadurch eine genauere Bestimmung der Valenzbandzustände und die Ermittlung der Austrittsarbeit der In_2O_3 Schichten.

Die Messungen erfolgten an einem Omicron Analytikmodul im Ultrahochvakuum. Für die Standardmessung in dieser Arbeit wurde XPS mit monochromatisierter Aluminium $K\alpha$ -Strahlung unter Normalemmission (0° Austrittswinkel der Elektronen zur Oberflächennormalen) durchgeführt. Verwendet wurde dabei eine PHI 10-60E Röntgenröhre mit einem Omicron Quarzkristallmonochromator (XM 1000) als Photonenquelle. Die erzeugte monochromatisierte Strahlung hat eine Energie von $h\nu = 1486,7 \text{ eV}$. An ausgewählten Proben wurden zusätzlich der Austrittswinkel der Elektronen von 0° bis 70° variiert.

Für die UPS Messungen wurde eine Omicron HIS 13 Entladungslampe verwendet. Abhängig vom gewählten Helium-Gasdruck und dem Entladungsstrom werden mit dieser Lampe Photonen mit zwei unterschiedlichen Anregungsenergien erzeugt: He I ($h\nu = 21,2 \text{ eV}$) und He II ($h\nu = 40,8 \text{ eV}$) Strahlung. Die angegebenen Energien entsprechen den Hauptanregungslinien. Neben diesen entstehen bei der Gasentladung auch immer Photonen anderer Energie (He I $_{\beta}$: $23,09 \text{ eV}$; He I $_{\gamma}$: $23,74 \text{ eV}$; He II $_{\beta}$: $48,37 \text{ eV}$; He II $_{\gamma}$: $51,02 \text{ eV}$), die intensitätsschwächere Satellitenstrukturen im Spektrum erzeugen. Für die Messung der Austrittsarbeit wurde an die Probe eine Spannung von 5 V bzw. 10 V angelegt. Dadurch werden die austretenden Elektronen zusätzlich beschleunigt und auch Elektronen mit einer Energie na-

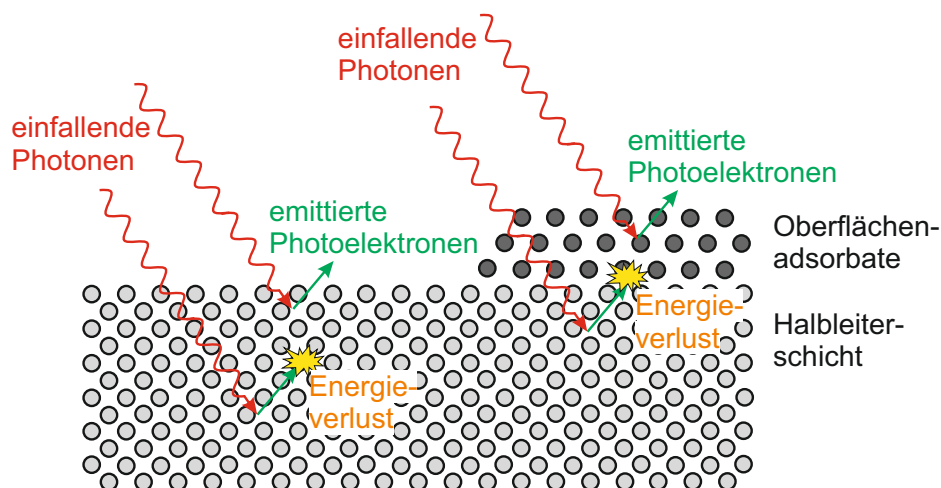


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Wechselwirkung der einfallenden Photonen mit der Festkörperoberfläche genutzt in der Photoelektronenspektroskopie, Abbildung nach [121].

he 0 eV beim Austritt können im Detektor detektiert werden. Dies ermöglicht eine exakte Bestimmung der Einsatzkante des Spektrums und damit der Austrittsarbeit des Probenmaterials.

Der verwendete Halbkugel-Elektronenanalysator EA125 der Firma Omicron ist mit sieben Channeltrons ausgestattet. Für die Messungen unter Normalemission wurde ein Elektronenakzeptanzwinkel von 8° gewählt, bei winkelabhängigen Messungen wurde sowohl mit 8° als auch mit 1° Elektronenakzeptanzwinkel gemessen. Eine ausführlichere Beschreibung des verwendeten PES Systems sind in [122] und [123] zu finden.

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Kernniveauspektren wurde in der Auswertung der durch die Sekundärelektronen entstehende Untergrund abgezogen. Dafür wurde der von der Software CasaXPS (Version 2.3.16 Dev 52) berechnete Untergrund nach Shirley verwendet. Für die In4d Kernniveauspektren der UPS (He II) Messung wurde ein Untergrund nach Tougaard abgezogen.

3.3.2 Rasterkraftmikroskop

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche einer Probe mit einer (im Idealfall) atomar spitzen Nadel abgefahren [124]. Die Messnadel ist dabei auf einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever aufgebracht. Es unterscheiden sich unterschiedliche Messmodi am Kontakt mit der Probe. Im „Contact Mode“ wird die Spitze direkt mit der Probe in mechanischen Kontakt gebracht und die Auslenkung der Nadel und die übertragene Normalkraft gemessen. Im „Tapping Mode“ wird der Cantilever in Schwingung versetzt. Die Wechselwirkung der Nadel mit der Probe erzeugt eine Änderung Schwinungsamplitude und -phase. Im Gegensatz zum „Non-Contact Mode“ wird hier die Amplitude regeltechnisch konstant gehalten, dies wird über eine Änderung des Abstands zwischen Cantilever und Probenoberfläche erreicht. Die AFM Messungen dienen der Ermittlung der Oberflächentopologie und -rauigkeit.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Mikroskope verwendet: in das Omicron UHV-System ist ein AFM integriert, mit dem im Vakuum Messungen im „Contact Mode“ durchgeführt wurden. Eine ausführliche Beschreibung zum Aufbau und Messprinzip dieses AFMs ist in [122] zu finden. Zusätzlich wurden von Julius Rombach am Paul-Drude-Institut in Berlin AFM Messungen an einem Veeco Dimension 3100 im „Tapping Mode“ an Luft durchgeführt.

3.3.3 4-Punkt Leitfähigkeitsmessung

Die Änderung der Oberflächenleitfähigkeit wurde mithilfe des in Abb. 3.5 schematisch dargestellten Aufbaus bestimmt. Der Aufbau ermöglicht es, vier Federkontaktspitzen auf die Probe zu fahren und diese damit elektrisch zu kontaktieren. Die vier Kontakte sind auf den Ecken eines Quadrats der Seitenlänge 3 mm auf einem Al_2O_3 -Keramikträger angebracht. Rückseitig wurden die vier Kontakte mit bleifreiem Lot mit den elektrischen Zuführungen aus Kupfer verbunden. Um den Kontaktwiderstand zu den Proben zu minimieren, wurden die

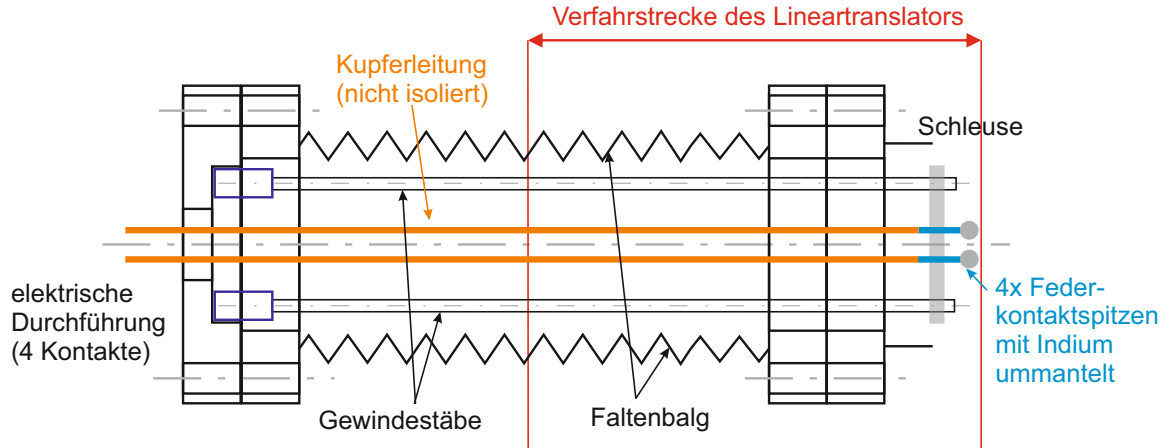


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau zur *in situ* 4-Punkt Leitfähigkeitsmessung.

Kontaktspitzen mit metallischem Indium versehen, die ähnlich wie durch Indiumlot gebildete Kontakte wirken (siehe Abb. 3.6).

Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte nach dem Prinzip der Van-der-Pauw Messung: durch zwei benachbarte Kontakte wird mittels einer programmierbaren Stromquelle ein definierter Stromfluss eingestellt und der Spannungsabfall über die zwei verbliebenen Kontakte gemessen. Der Einfluss von Inhomogenitäten der Proben wurde reduziert, indem die beschriebene Kontaktbelegung um 90° verdreht und die Messung wiederholt wurde. Die Steuerung der Messung erfolgt mittels eines Sourcemeter Typ 2450 (Keithley Instruments) und einem auf das Problem angepassten Labview Programms ¹.

Der Schichtwiderstand R_s der Probe ergibt sich aus:

$$R_s = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (3.5)$$

In dieser Gleichung sind R_1 und R_2 die aus den zwei Messungen mit veränderter Kontaktbelegung berechneten Widerstände, ρ beschreibt den spezifischen Widerstand der Probe und d die Schichtdicke. Die Leitfähigkeit G der Schicht ergibt sich aus dem reziproken Widerstand.

Vergleichsmessungen mit identischen Proben an einem kommerziellen Van-der-Pauw Messplatz zeigen, dass bei der Ermittlung der Absolutwerte der Schichtwiderstände mit dem eigenkonzipierten Versuchsaufbau Fehler im Bereich von ca. 30 % gemacht wurden. Dieser Fehler ergibt sich aus dem Unterschied zwischen den normalerweise gelöteten Kontakten zu den mit Indium beschichteten Federkontaktspitzen, sowie aus dem Fehler, dass die Probe durch die Federkontakte nicht am Rand kontaktiert wird. Zusätzlich sind die Proben bedingt durch die PES Messungen über den Probenhalter geerdet. Um diese systematische Abweichung auszugleichen, wurden in dieser Arbeit jeweils die Änderungen des Widerstands bzw. der

¹geschrieben von Simeon Katzer

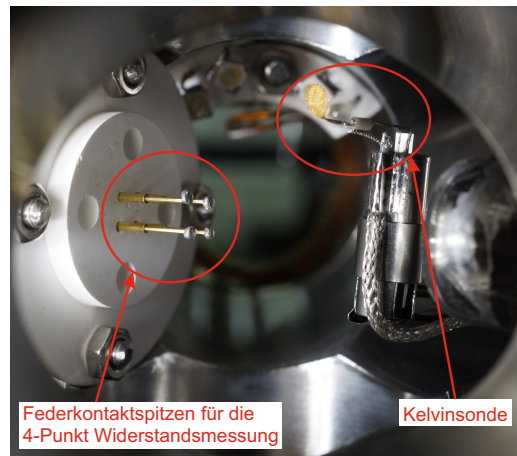


Abb. 3.6: Aufbau zur *in situ* Leitfähigkeitsmessung und Kelvinsondenmessung an der Schleuse des UHV Systems. Die Indiumkügelchen an den Federkontakten dienen der Verringerung des Kontaktwiderstandes.

Leitfähigkeit auf den Initialzustand bezogen. Wird eine saubere In_2O_3 Oberfläche im Vakuum ($p \leq 3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$) gemessen und die umgebende Gasatmosphäre nicht bewusst verändert, so schwanken die Messwerte in Abhängigkeit von der Zeit im Bereich 0,05 % um den Mittelwert. Der Fehler der relativen Leitfähigkeitsänderung liegt in der gleichen Größenordnung.

Vergleichend wurden alle Proben nach dem Wachstum am Paul-Drude-Institut in Berlin von Julius Rombach an einem Hall-Messplatz in Van-der-Pauw Geometrie an Luft charakterisiert. Dafür wurden die Wafer nach dem Wachstum in ca. $6 \times 8 \text{ mm}^2$ große Stücke gebrochen und die Proben manuell mit In-Kontakten in den Ecken kontaktiert. Neben dem gemessenen Schichtwiderstand der In_2O_3 Proben wird zusätzlich die Schichtelektronenkonzentration erfasst. Aus dieser kann durch Division durch die Schichtdicke die Volumenladungsträgerkonzentration abgeschätzt werden [84, 125].

3.3.4 Kelvinsondenmessungen

Eine Kelvinsonde dient der Messung der Austrittsenergieänderung eines Materials. Dabei handelt es sich um eine sensitive, zerstörungsfreie Messmethode basierend auf der Änderung des Kontaktpotentials zwischen der Probe und einer Referenzelektrode [126].

Das von Lord Kelvin entwickelte Verfahren [127] wurde von Zismann überarbeitet [128]. Dabei werden zwei Materialien unterschiedlicher Fermienergien und Austrittsarbeiten in Kontakt gebracht. Im Messaufbau verhält sich eine leitfähige Sonde, die in Probenrichtung in Schwingung versetzt wird, zusammen mit der Probe wie ein Plattenkondensator. Dadurch entsteht ein Elektronenfluss vom Material der höheren Fermienergie zum Material der niedrigeren Fermienergie bis sich die Fermienergien angeglichen haben. Die dabei entstehende Potentialdifferenz verursacht ein elektrisches Feld, das durch einen äußeren Stromfluss kompensiert werden kann [129].

Die beiden Elektroden sind dabei die zu untersuchende Probe und eine Referenzelektrode. In dieser Arbeit wurde dafür ein Goldgitter verwendet [126]. In Abb. 3.6 ist auch die Referenzelektrode der Kelvinsonde zu erkennen. Wird der Abstand der beiden Elektroden verändert, so ändert sich die Kapazität des Kondensators und ein Ausgleichsstrom ist messbar. Diesen Effekt nutzt die Kelvinsonde, indem die Referenzelektrode in Schwingung versetzt wird. Ändert sich die Austrittsarbeit nicht während der Messung, so wird eine Schwingung des Stroms um die Nulllage beobachtet. Bei einer Änderung der Austrittsarbeit des Probenmaterials verschiebt sich diese Schwingung aus der Nulllage.

In dieser Arbeit wurde eine Kelvinsonde der Firma Besocke Delta Phi (Model: Kelvin Probe S) mit der Steuereinheit Kelvin Control 07 verwendet. Die Erfassung des Messwerts erfolgte ebenfalls mit einem Sourcemeter Typ 2450 (Keithley Instruments) mit einem Labview Programm zum Auslesen der Daten.

3.4 Präparation der Oberfläche

In diesem Abschnitt sind die verwendeten Verfahren zur Oberflächenmodifikation von In_2O_3 Schichten vorgestellt und die genauen Versuchsparameter zusammengefasst. Die eigens für diese Arbeit konzipierten Aufbauten zur Sauerstoffplasmabehandlung und Ozongeneration werden dabei umfassender vorgestellt.

3.4.1 Sauerstoffplasmabehandlung

Ein Plasma besteht in der einfachsten Form aus Ionen und Elektronen [130]. In einem Sauerstoffplasma kann Sauerstoff sowohl neutral (O , O_2 , O_3) also auch angeregt (O^*) oder als Ion (O^- , O^{2-} , ...) vorliegen. Zur Sauerstoffplasmabehandlung der Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Plasmaquellen genutzt. Eine in situ Behandlung der Oberflächen erfolgte mittels einer dielektrische Barriereentladung (DBD, engl. dielectric barrier discharge) in der Schleuse. Vergleichend wurde ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP, engl. inductively coupled plasma) einer Plasmaätzanlage zur Behandlung der Oberfläche nach dem PAMBE Wachstum genutzt.

Bei einem ICP Plasma wird die Energie eines Generators über eine Spule eingekoppelt. Dadurch wird ein Plasma mit einer hohen Dichte erzeugt. Die Energie der Ionen, die auf die Probe auftreffen, kann durch eine zusätzlich angelegte Vorspannung definiert werden, die mittels eines zweiten Generators erzeugt wird [130].

Eine dielektrische Barriereentladung wird zwischen der Probe und der dielektrisch isolierten Elektrode gezündet. Die DBD kennt zwei mögliche Formen der Entladung. Die diffuse Entladung ist eine einheitliche, homogene Entladung bei niedrigem Druck bis hin zu Atmosphärendruck. Die faserförmige Entladung ist gekennzeichnet durch eine große Zahl an kleinen (faserartigen) Entladungen an der dielektrischen Barriere [130].

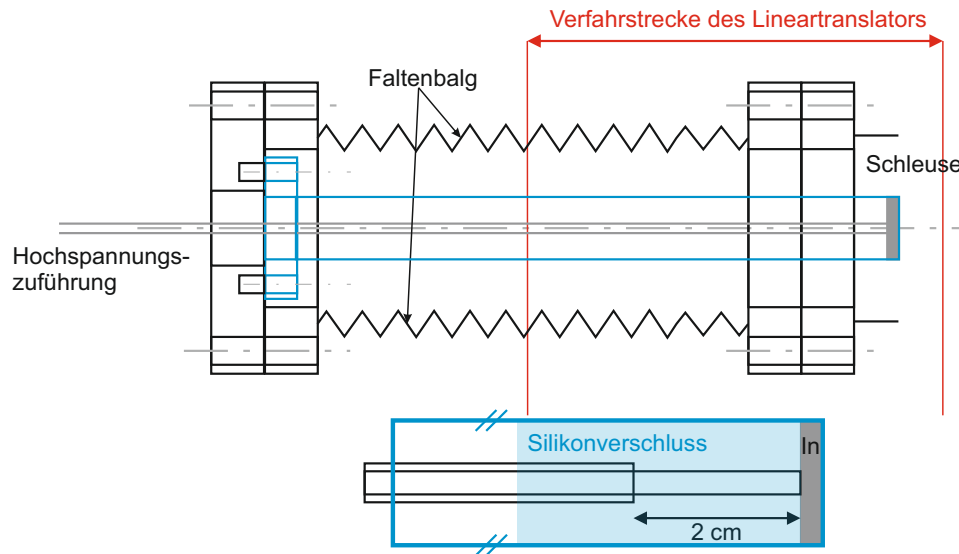


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau des konzipierten Sauerstoffplasmafingers um eine dielektrische Barriereentladung zur Probe zu zünden.

Während einer Sauerstoffplasmabehandlung wird reaktiver Sauerstoff erzeugt, der mit der Oberfläche der In_2O_3 Schichten wechselwirkt. Es ist daher zu erwarten, dass Sauerstoffspezies an der Oberfläche angelagert werden. Die prinzipiellen Effekte auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften des In_2O_3 sollten sich nicht wesentlich von den Effekten durch Ozonadsorption unterscheiden. Allerdings ist durch die höhere Reaktivität des Sauerstoffplasmas ein größerer Effekt erwartbar.

Die ex situ Behandlung der Oberfläche mit einem induktiv gekoppelten Plasma erfolgte in einem reaktiven Ionenätzsystem (RIE, engl. reactive ion etching) Samco RIE 400iP. Für die fünf minütige Behandlung wurden folgende Parameter gewählt: Plasmafrequenz 13,56 MHz; Prozessdruck 0,025 mbar; Sauerstofffluss 10 sccm; ICP Leistung 100 W und RIE Leistung 50 W. Die ICP Plasmabehandlung wurde an ausgewählten Proben direkt nach dem Wachstum beim Projektpartner am Paul-Drude-Institut in Berlin vollzogen. Nach der Plasmabehandlung wurden diese Proben durch Luft transportiert, bevor sie mittels PES charakterisiert werden konnten. Der Effekt der Sauerstoffplasmabehandlung auf die In_2O_3 Oberfläche wurde daher durch die Reaktion der Probe mit Gasen aus der Luft modifiziert. Um dies zu umgehen, wurde der DBD Aufbau realisiert, der in situ Behandlung und Messung ermöglicht. Das Design des DBD Plasmaaufbaus wurde auf Basis des in Ref. [131] vorgestellten Plasmafingers² erstellt. In Abb. 3.7 ist schematisch der Aufbau des Plasmafingers gezeigt.

Er besteht im Wesentlichen aus einem Quarzrohr, welches gleichzeitig als dielektrische Barriere fungiert, in das ein Hochspannungskabel geführt wird. Das Ende des verschlossenen Rohrs ist an der Innenseite mit Indium beschichtet. Die als Elektrode dienende Indiumschicht

²in Zusammenarbeit mit Dr. Oliver Höfft und Dr. Marcel Marschewski der Technischen Universität Clausthal

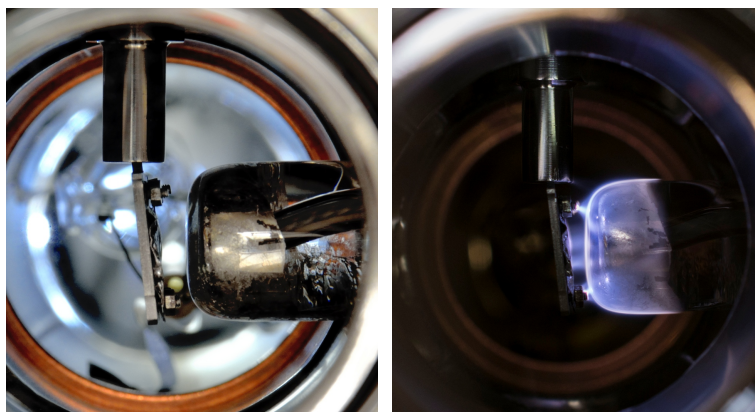


Abb. 3.8: Sauerstoffplasmafinger; links: Position des Plasmafingers während der Behandlung; rechts: Leuchtemission des Sauerstoffplasmas während der Behandlung.

ist über ein geschirmtes Kabel an eine Hochspannungsquelle angeschlossen. Um eine atmosphärenseitiges Zünden des Plasmas zu verhindern, ist das Quarzrohr mit Silikon verschlossen.

Die DBD Sauerstoffplasmabehandlung erfolgte bei einem Sauerstoffdruck von 200 mbar, einer Spannung von 11 kV und einer Modulationsfrequenz von ca. 5 – 10 kHz für 5 min. Dabei wurde der Plasmafinger wie in Abb. 3.8 gezeigt 1 – 2 mm vor die Probe gefahren.

3.4.2 Thermische Ausheilung in Sauerstoff

In der Literatur wurde gezeigt, dass Mg oder Ni dotierte Proben den zusätzlichen Temperaschritt in Sauerstoff benötigen, um den Dotanden kompensierende Donatoren zu entfernen. So ist eine Änderung des Schichtwiderstands von Mg- oder Ni-dotiertem In_2O_3 erst nach dem Tempern zu beobachten [77, 132].

Eine schnelle thermische Ausheilung (RTA, engl. rapid thermal annealing) der Proben in Sauerstoff erfolgte in einem RTA Ofen bei 800 °C für 60 Sekunden. Die Aufheiz- und Abkühlrampe dauern jeweils ca. 1 min. Die angegebene Temperatur wird über ein Thermo- element an der Probenhalterung bestimmt. Das RTA in Sauerstoff wurde ebenfalls an ausgewählten Proben nach dem Wachstum bei den Projektpartnern am PDI durchgeführt.

3.4.3 Ozongeneration und -angebot

Für die Ozonwechselwirkungsversuche wurde Sauerstoff in die Schleuse der UHV Anlage eingelassen, dabei haben sich zwei Drücke als sinnvoll erwiesen: 3×10^{-2} mbar mit aktiven Pumpen der Kammer (Turbopumpe und Vorpumpe an) oder 200 mbar bei Isolation der Schleuse von ihrem Pumpsystem. Um das Ozon zu erzeugen, wurde eine ozonbildende UV Lampe der Firma UV-Technik Speziallampen GmbH (Wümbach, Deutschland) in das Vakuumsystem integriert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Probe nicht von dem Licht der UV Lampe

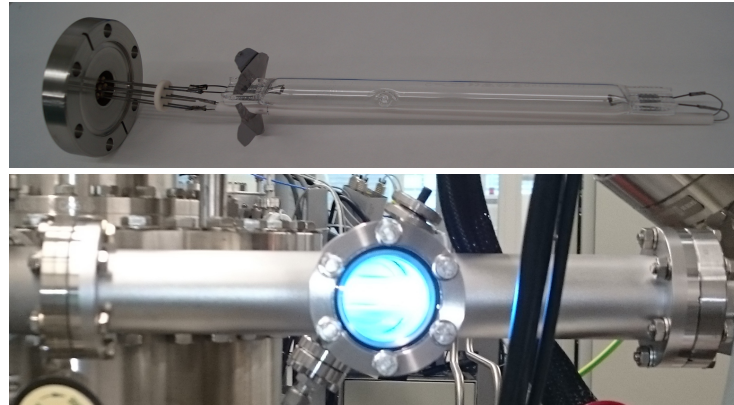


Abb. 3.9: Ozonbildende UV-Lampe; oben: im ausgebauten Zustand mit elektrischer Vakuumdurchführung; unten: während einer Ozonbehandlung im laufenden Betrieb.

beleuchtet wird. In Abb. 3.9 ist ein Foto der ausgebaute Lampe sowie die in ein Edelstahlrohr verbaute Lampe im Betrieb gezeigt. Die Lampe wurde wie in Abb. 3.10 schematisch dargestellt in das Edelstahlrohr verbaut, die Sauerstoffzufuhr erfolgt seitlich über ein Feindosierventil. Somit wird der Gasfluss an der Lampe vorbei gelegt, um eine möglichst hohe Ozonbildung zu begünstigen. Auf der anderen Seite der Lampe ist ein Schauglas verbaut, um zu prüfen, ob die Lampe gezündet hat.

Das System ist so gestaltet, dass es mit dem UHV System ausgeheizt werden kann. Die vakuumseitigen Kabelverbindungen sind aus Molybdän, notwendige Verbindungen wurden mittels Punktschweißen erzeugt. Die Kabel, die an der Lampe vorbeigeführt werden mussten, sind durch eine Aluminiumoxidkeramik isoliert. Da, wie in Abb. 3.9 zu erkennen, nicht alle elektrischen Zuführungen isoliert sind, wurden Haltebleche aus Tantal genutzt, um die Lampe mittig im Edelstahlrohr auszurichten und einen Kurzschluss mit dem Rohr zu verhindern.

Begleitende Messungen an einem Teststand bei Atmosphärendruck und einem Sauerstoff-Stickstoffgemisch zur Simulation unterschiedlicher Prozessdrücke zeigten, dass die von der Lampe gebildete Ozonkonzentration bei den verwendeten Prozessdruck bei ca. 0.2 % bis 0.4 % liegt. Falls nicht anders angegeben, wurden die Proben in dieser Dissertation 10 min bei $3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ (Sauerstoffdruck) mit Ozon behandelt. Mit den gegebenen Drücken lässt sich das Gasangebot D in Langmuir berechnen als:

$$D[L] = p[\text{Torr}] \cdot t[\mu\text{s}] \quad (3.6)$$

Für den genannten Druck ergibt sich ein Sauerstoffangebot von $13,5 \times 10^6 \text{ L}$. Bei einem Ozongehalt von 0,3 % berechnet sich das Ozonangebot entsprechend als ca. $40,5 \times 10^3 \text{ L}$. Es ist daher von einer Sättigung der Oberfläche mit den entsprechenden Gasteilchen auszugehen.

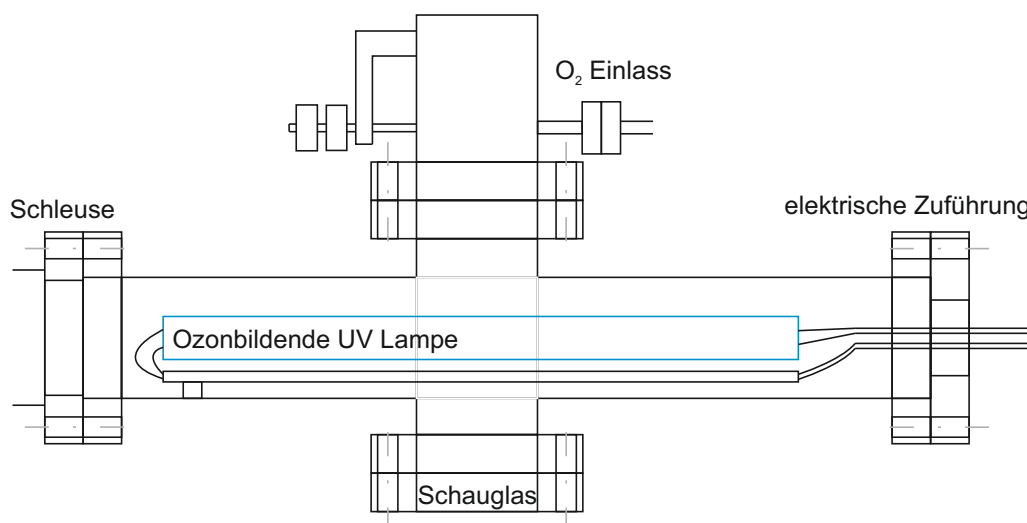


Abb. 3.10: Schematischer Aufbau der ozonbildenden UV-Lampe für die Ozongeneration.

3.4.4 UV-Beleuchtung

Für die *in situ* Beleuchtung der Proben mit ultravioletttem Licht, sollte der Verlust der UV Komponente durch die Transmission durch ein Schauglas vermieden werden. Daher wurden UV LEDs direkt in die Schleuse des UHV Systems angeordnet. Damit die Probe optimal vor den LEDs ausgerichtet werden kann, wurde der in Abb. 3.11 gezeigte Aufbau realisiert. Das Schauglas hinter den LEDs ermöglicht eine genauere Probenpositionierung. Auf die Halterung können bis zu 4 verschiedene LEDs aufgebracht und kontaktiert werden. Für die UV Beleuchtung wurden LEDs mit einer Wellenlänge von 405 nm verwendet, die mit 100 mA betrieben wurden. Mit diesem Aufbau soll die UV induzierte Gasdesorption der Sensoren [36] untersucht werden.

Die Beleuchtung mit UV Licht erfolgt unter einem Einfallswinkel des Lichtes zur Oberflächennormalen der Probe von ca. 60° . Dieser Einfallswinkel ergibt sich, wenn die Probe für die 4-Punkt-Widerstandsmessung vor die 4 Messspitzen positioniert wird. Da durch die LED nur ein relativ kleiner Effekt auf die In_2O_3 Oberfläche beobachtet wurde, wurden zwei LEDs gleicher Wellenlänge verbaut, die gleichzeitig die Probe beleuchten.

Vergleichend wurden einzelne Proben mit einer Quecksilberdampfampe, gesteuert von einer 100 W Stromversorgung (EBQ 100), beleuchtet. Die Spektrum dieser UV Lampe ist in [133] zu finden. Die Maximalenergie liegt bei ca. 5 eV . Diese Lampe wurde außerhalb des des UHV Systems betrieben und die Strahlung durch ein Schauglas auf die Probe gerichtet.

3.4.5 Tempern in Vakuum

Das Tempern in Vakuum erfolgte in der Präparationskammer des UHV Systems mittels einer Wolfram Heizwendel oberhalb der Probe. Der Wärmetransport ist daher durch die

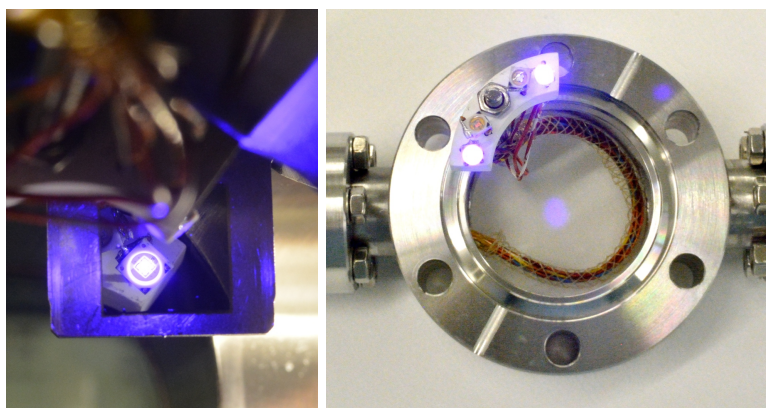


Abb. 3.11: Aufbau für die UV Beleuchtung mittels LEDs; links: Reflexion der LED auf der Probenoberfläche (hier Si Wafer); rechts: LED Aufbau mit 4 LEDs unterschiedlicher Wellenlänge im ausgebauten Zustand.

Wärmestrahlung bestimmt. Wachstumsbedingt sind die mittels PAMBE gewachsenen Proben rückseitig mit Titan beschichtet. Die Metallisierung der Probenrückseite begünstigt ein homogenes Aufheizen der Proben. Die Heizertemperatur und Aufheizrate werden eingestellt, die Probentemperatur wird mittels eines Pyrometers gemessen. In dieser Arbeit hat sich eine Aufheizrate (des Heizers) von 15 K/min für die PAMBE gewachsenen Schichten als sinnvoll herausgestellt (siehe Kapitel 4.1.2). Die mittels MOCVD abgeschiedenen In_2O_3 Schichten konnten ohne erkennbare Schädigung der Oberfläche auch mit 30 K/min aufgeheizt werden.

In Tab. 3.2 sind die in der Arbeit eingestellten Temperertemperaturen und entsprechende eingestellte Heizertemperaturen gegenübergestellt. Die meisten Proben wurden bei 500 °C Probentemperatur getempert. Die maximale Temperatur wurde jeweils für 1 min gehalten.

Heizer	300 °C	530 °C	680 °C	980 °C	1135 °C	1210 °C	1285 °C	1360 °C
Probe	250 °C	400 °C	500 °C	700 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C

Tab. 3.2: Eingestellte Temperatur am Heizer sowie entsprechende Probentemperatur während des UHV Temporns.

3.4.6 Wasserangebot

Für die Wasserwechselwirkung wurde bidestiliertes Wasser verwendet. Vor der ersten Gasreaktion wurde das Wasser mehrfach eingefroren und das Gasvolumen über der Eisoberfläche abgepumpt, um im Wasser gelöste Gase zu eliminieren.

Die Wasserbehandlung erfolgt nach der Reinigung bei einem Druck von ca. $4 \times 10^{-2}\text{ mbar}$ in der Schleuse des UHV Systems. Dieser Druck ergibt sich beim vollständigen Öffnen der Gaszuleitung als Gleichgewicht aus dem Dampfdruck von Wasser ($31,7\text{ mbar}$ [134]) und der Pumpleistung der Turbopumpe. Auch für die Wasserwechselwirkung wurden die Proben jeweils 10 min der Wasseratmosphäre ausgesetzt. Dies ergibt ein Gasangebot von ca. $18,0 \times 10^6\text{ L}$.

3.4.7 Angebot anderer Gase

Das Angebot reiner Gase (O_2 , NO_x , CO) erfolgte über den Anbau entsprechender Gasflaschen. Die verwendeten Reinheiten und Hersteller der Gase sind in Tab. 3.3 zusammengestellt. Der Sauerstoff wurde ebenfalls für die DBD Sauerstoff-Plasmabehandlung und die Ozonerzeugung genutzt.

Gas	Reinheit	Hersteller
O_2	$\geq 99,9995 \%$	Air Liquide
NO_x	$\geq 99,5 \%$	Air Liquide
CO	$\geq 99,97 \%$	Linde

Tab. 3.3: *Reinheit und Hersteller verwendeter Gase.*

Laut Herstellerangaben ist NO_x zu 99,5 % reines NO . Aufgrund der hohen Reaktivität von NO , wird davon ausgegangen, dass eher eine Mischung unterschiedlicher Stickoxide (NO_x) angeboten wird.

Die Wechselwirkung der unterschiedlichen Gase mit der Oberfläche der In_2O_3 Schichten wurde in der Schleuse des UHV Systems bei einem Druck von $3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ für 10 min realisiert, sofern nicht anders angegeben. Das Gasangebot ist demnach analog zum Sauerstoffangebot während der Ozonbehandlung ca. $13,5 \times 10^6 \text{ L}$.

4 Ergebnisse: Probenpräparation und Dotierung

Im Rahmen der Arbeit wurden unterschiedliche Proben untersucht. Zum Einen unterscheiden sie sich in ihrer Wachstumsmethode (PAMBE oder MOCVD), zum Anderen wird die Kristallinität der In_2O_3 Schichten durch die Substratwahl (YSZ oder Al_2O_3) beeinflusst. In diesem Kapitel soll auf die Modifikation der elektronischen Oberflächeneigenschaften von UID In_2O_3 durch veränderte Wachstumsparameter oder eine Nachbehandlung der Schichten durch Tempern in Vakuum oder Sauerstoff eingegangen werden.

Zusätzlich wird für In_2O_3 , gewachsen auf YSZ(111), der Einfluss einer gezielten Dotierung mit Magnesium oder Nickel auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften untersucht. Ein kurzer Exkurs soll auch den Einfluss der Oberflächenorientierung klären. Dabei wurde vergleichend zu $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auch $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ betrachtet.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Einfluss der Substrate und der Wachstumsmethode

Wie im Eingangstext angesprochen, wurden drei Typen UID $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ untersucht:

- mittels PAMBE gewachsenes $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auf YSZ(111)
- mittels PAMBE gewachsenes $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$
- mittels MOCVD gewachsenes $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

Die Orientierung der In_2O_3 Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-Ray diffraction) am Paul-Drude-Institut von Julius Rombach überprüft. In Abb. 4.1 sind die 2θ Spektren für a) einkristallines und b) texturiertes In_2O_3 dargestellt [84]. Bei diesen Aufnahmen ist die Probe um den Winkel θ zur Röntgenquelle und zum Detektor verkippt. Die Strahlungsquelle, die Oberflächennormale und der Detektor liegen dabei in einer Ebene [135]. Neben den Substratpeaks von a) YSZ und b) Al_2O_3 sind bei beiden Proben ausschließlich Signale von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ erkennbar. Um die Kristallinität der Schichten zu prüfen, wurden zusätzlich Φ -Scans durchgeführt (Abb. 4.1 c) und d)) [84]. Dabei wird die Probe um ihre Oberflächennormale rotiert. Bei der auf YSZ gewachsenen Schicht sind drei Peaks im Φ -Scan erkennbar, aufgrund der 3-zähligen Rotationssymmetrie der Bixbyite-Struktur um die (111) Richtung. Die Schicht auf Al_2O_3 hingegen zeigt zwei verschiedene Rotationsdomänen,

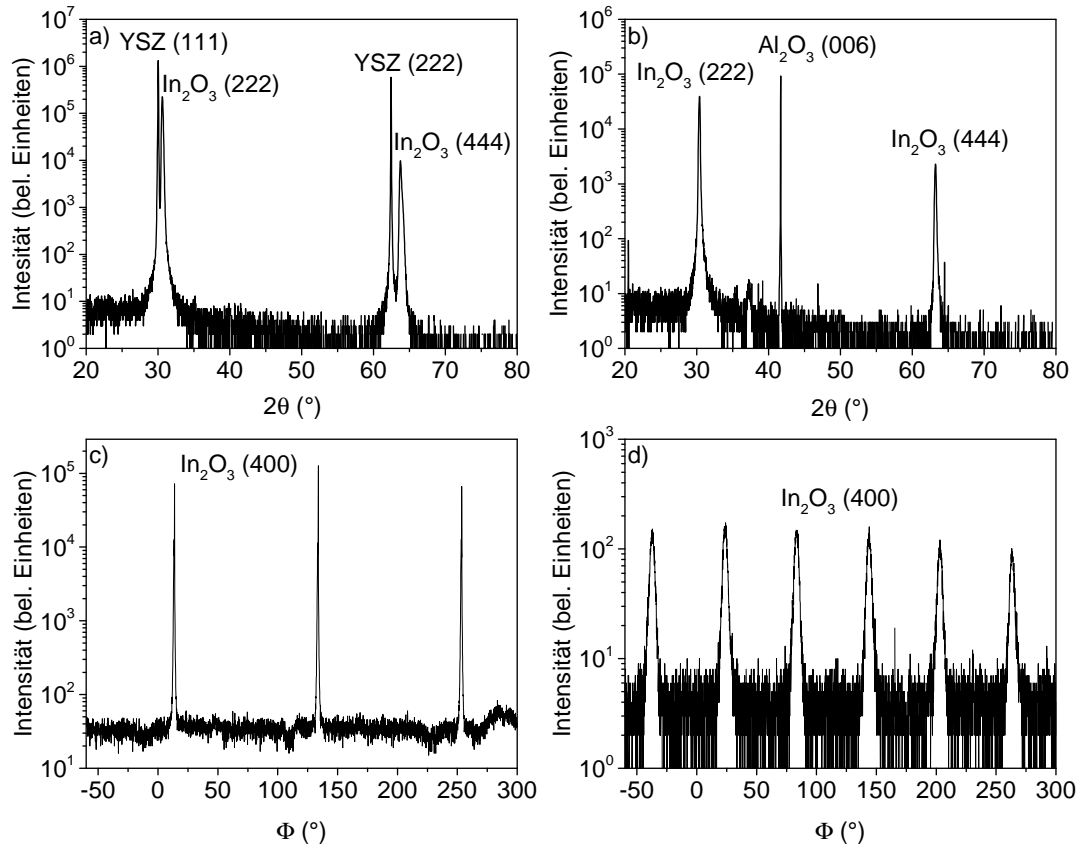


Abb. 4.1: a) & b) XRD 2θ sowie c) & d) Φ Diffraktogramme von a) & c) einkristallinem $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ und b) & d) texturiertem $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ gemessen am PDI Berlin [84].

erkennbar in 6 Peaks im Φ -Scan. Dieses Schicht ist demnach nicht einkristallin sondern texturiert.

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten mittels PAMBE gewachsenen Schichten wurde vergleichend eine MOCVD Probe untersucht. Die Oberflächenstruktur dieser Probe wurde in [87] (Probe D) ausgiebig charakterisiert. Auch das mittels MOCVD gewachsene $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ weist Rotationsdomänen auf und ist daher texturiert bei geringer Oberflächenrauigkeit.

Die Morphologie der Schichten wird hauptsächlich durch die Wahl der Substrate eingestellt. Bei epitaktisch auf YSZ(111) Substraten aufgewachsenem In_2O_3 wird von einkristallinem In_2O_3 gesprochen [84]. In Abb. 4.2 sind die AFM Höhenprofilbilder und Normalkraftbilder der drei unterschiedlichen Proben zusammengestellt. Diese AFM Aufnahmen entstanden an dem an das Omicron Wachstums- und Analytikmodul verbauten AFM im *contact mode* (siehe Kapitel 3.3.2). In den Abb. a) und d) ist die Oberflächenmorphologie von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$, mittels PAMBE auf YSZ(111) Substraten gewachsen, gezeigt. Die AFM Bilder zeigen, dass die nominell einkristallinen Schichten auch unterschiedliche Körner aufweisen. Im Vergleich zu den gleich gewachsenen Schichten auf Al_2O_3 Substraten (Abb. 4.2 b) und e)) sind die

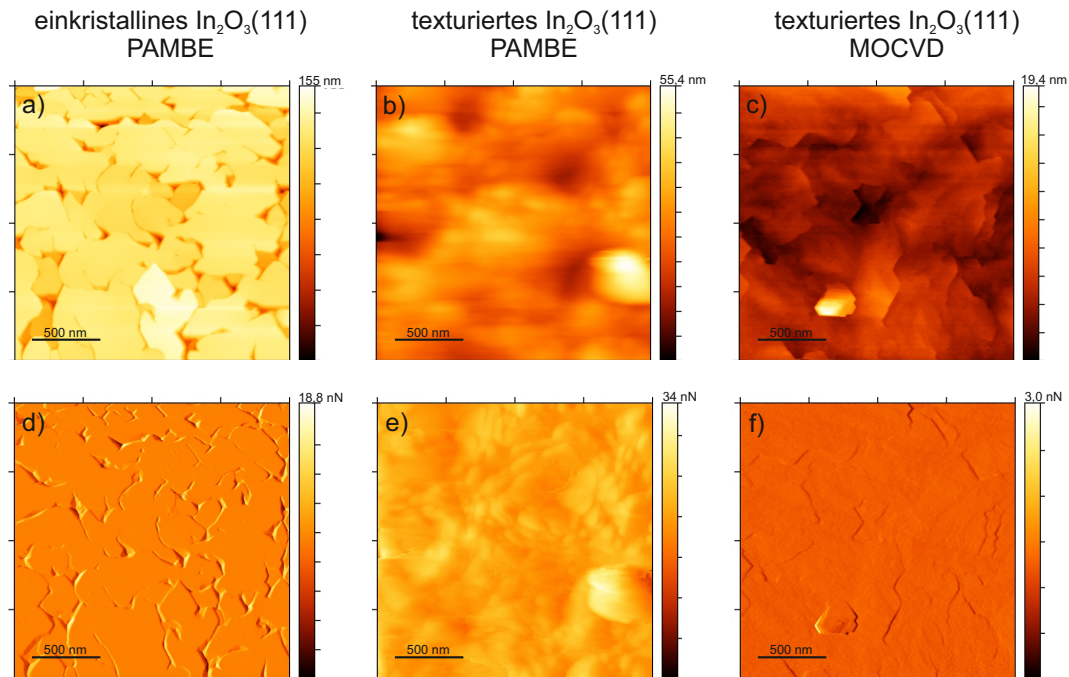


Abb. 4.2: AFM Aufnahmen von a) und d) einkristallinem sowie b) und e) texturiertem In_2O_3 gewachsen mittels PAMBE und c) und d) texturiertes In_2O_3 gewachsen mittels MOCVD; in a) bis c) sind Höhenprofilbilder gezeigt, in d) bis f) Normalkraftbilder. Alle Aufnahmen erfolgten mit dem am Omiron Analytikmodul verbauten AFM.

einzelnen Körner jedoch größer und ebener. Im Fall der auf YSZ aufgewachsenen Schichten soll von einkristallinem In_2O_3 gesprochen werden, da die einkristallinen Bereiche überwiegen. Bei den Schichten, die auf Al_2O_3 Substraten aufgewachsen wurden, wird aufgrund der Rotationsdomänen von texturiertem In_2O_3 gesprochen.

Im Vergleich zu den PAMBE Proben ist in Abb. 4.2 c) und f) auch die Oberflächenmorphologie der mittels MOCVD gewachsenen Probe gezeigt. Auch diese Probe ist weist Rotationsdomänen auf und ist daher texturiert [87]. Die AFM Messungen zeigen, dass auf beiden Substraten und mit beiden Wachstumsmethoden glatte In_2O_3 Schichten gewachsen werden. Die Oberflächenrauigkeit der einkristallinen In_2O_3 Probe liegt bei $0,5 \text{ nm}$, der texturierten, mittels PAMBE gewachsenen Schicht bei $1,2 \text{ nm}$ und der mittels MOCVD abgetrennten Probe bei $0,4 \text{ nm}$ [84, 87]. Die Rauigkeit der drei Proben ist damit vergleichbar gering. Daher kann von einer vergleichbaren effektiven Oberfläche aller drei Proben während einer Gaswechselwirkung ausgegangen werden.

Vergleichende Aufnahmen mit einem höher auflösendem AFM im *tapping mode* am Paul-Drude-Institut in Berlin (gemessen von Julius Rombach) sind in Abb. 4.3 gezeigt. Dargestellt sind die Höhenprofile a) einer einkristallinen $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Schicht und b) einer texturierten $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Oberfläche. Im Höhenprofil der einkristallinen Probe sind atomare Stufen, die sich während des Wachstums gebildet haben, erkennbar. Auch in dieser AFM Aufnahme ist gut

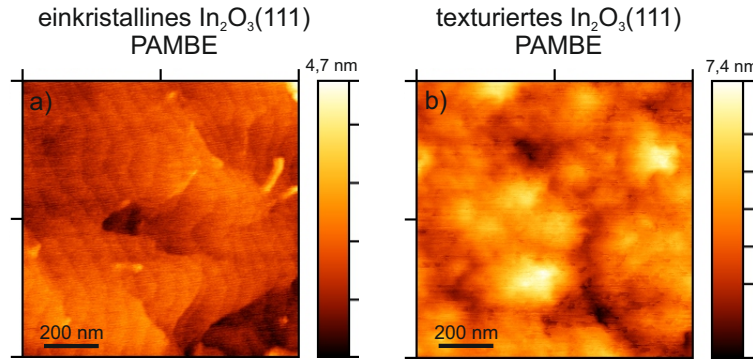


Abb. 4.3: AFM Aufnahmen von a) einkristallinem und b) texturiertem In_2O_3 gewachsen mittels PAMBE. AFM Aufnahmen von Julius Rombach [84].

zu erkennen, dass die auf YSZ(111) gewachsenen Schichten nicht perfekt einkristallin sind, aber auf den Stufen verhältnismäßig große, nahezu defektfreie Bereiche gebildet werden. Dies ist bei den texturierten Proben nicht erkennbar.

Die elektrische Charakterisierung der 3 verschiedenen Proben erfolgte mittels 4-Punkt Hall-Messungen in Van-der-Pauw Geometrie an Luft am Paul-Drude-Institut [84]. Die ermittelten Schichtwiderstände R_s und Volumenladungsträgerkonzentrationen n_{3d} sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Die Volumenladungsträgerkonzentration wurde berechnet, indem die gemessene Flächenladungsträgerkonzentration n_{2d} durch die Schichtdicke d geteilt wurde. Die Proben unterscheiden sich kaum in ihren Schichtwiderständen ($1,2 \times 10^3 \Omega$ bis $1,8 \times 10^3 \Omega$) oder ihren Ladungsträgerkonzentrationen ($1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) bzw. ihrer Ladungsträgerbeweglichkeit μ ($67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

Probe	R_s (Ω)	n_{3d} (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	$(E_F\text{-LBM})_{Vol}$ (meV)
PAMBE $\text{In}_2\text{O}_3(111)$, YSZ	$1,3 \times 10^3$	$1,8 \times 10^{18}$	78	5
PAMBE $\text{In}_2\text{O}_3(111)$, Al_2O_3	$1,8 \times 10^3$	$1,6 \times 10^{18}$	67	1
MOCVD $\text{In}_2\text{O}_3(111)$, Al_2O_3	$1,2 \times 10^3$	$2,1 \times 10^{18}$	76	10

Tab. 4.1: Elektrische Kenndaten der In_2O_3 Schichten abhängig vom Wachstum und Substrat sowie die Lage des Fermi-niveaus im Volumen bezogen auf das Leitungsbandminimum nach [136].

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der In_2O_3 Schichten mittels PES. Abb. 4.4 zeigt die $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{O}1s$ Kernniveaus sowie die Valenzbandspektren der 3 unterschiedlichen Proben. In den XPS Messungen sind kaum Unterschiede zwischen den 3 Proben erkennbar. Die energetische Lage der Kernniveaus und des VB der beiden mittels PAMBE gewachsenen Schichten sind identisch. So liegt das Maximum des $\text{In}3d_{5/2}$ Peaks bei $444,6 \text{ eV}$, der des $\text{O}1s$ bei $530,2 \text{ eV}$. Das Valenzbandmaximum wird bestimmt über eine lineare Extrapolation der Einsatzkante des Valenzbandspektrums. Dabei wird der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit dem Untergrund als $2,9 \text{ eV}$ bestimmt. Die Spektren des MOCVD In_2O_3 sind im Vergleich zu denen der PAMBE Proben um ca.

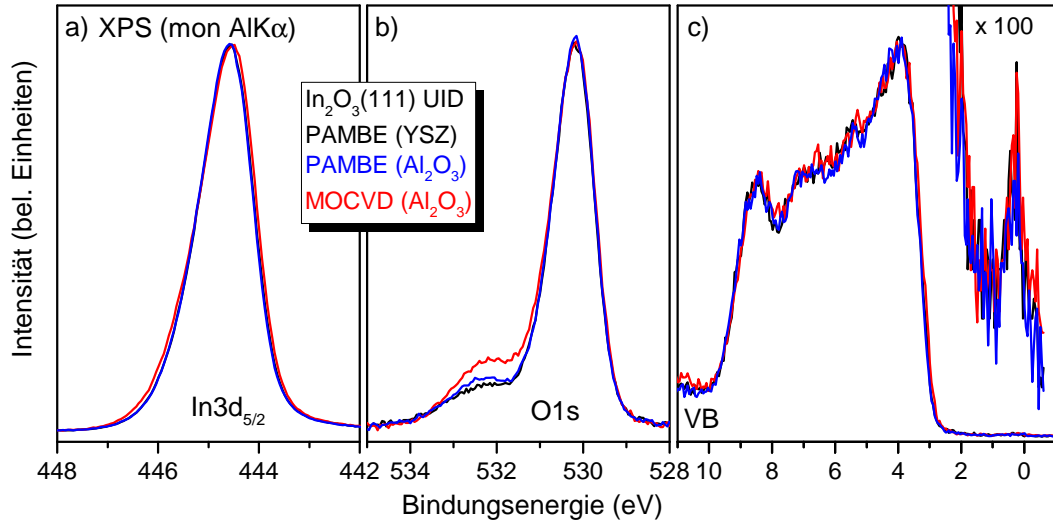


Abb. 4.4: Einfluss des Probenwachstums auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften von unbehandelten In_2O_3 gemessen XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$), a) $\text{In}3d_{5/2}$, b) $\text{O}1s$ Kernniveau und c) Valenzbandspektrum mit SEAL-Emission.

50 meV zu geringerer Bindungsenergie verschoben. Eine Verschiebung der Kernniveaus des In_2O_3 wird u.a. durch eine Änderung der Oberflächenbandverbiegung hervorgerufen.

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Lage des VBM wurde die Bandverbiegung im Initialzustand berechnet. Dafür muss die relative Lage von Leitungsbandminimum zum Fermi-niveau im Volumen bekannt sein. Die Lage des Fermi-niveaus wird maßgeblich durch der Volumenladungsträgerkonzentration bestimmt. Feneberg et al. [136] hat eine Bandstruktur-beschreibung von In_2O_3 unter Berücksichtigung der nicht-parabolischen Struktur des Leitungsbandes erarbeitet. Für die hier untersuchten Proben ergibt sich daraus eine Lage des Fermi-niveaus im Volumen ca. 1 meV bis 10 meV oberhalb des Leitungsbandminimums. Die genauen Werte für die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen der Proben sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Die Größe der Bandlücke wurde mit 2,7 eV [137] angenommen. Daraus kann nun wie folgt die Bandverbiegung an der Oberfläche berechnet werden:

$$V_{bb} = E_G + (E_F - LBM)_{Vol} - (E_F - VBM)_{OF} \quad (4.1)$$

Dabei sind negative Ergebnisse von V_{bb} gleichbedeutend mit einer Abwärtsbandverbiegung an der Oberfläche und damit einer Elektronenakkumulation. Zur Veranschaulichung der Gleichung sind in Abb. 4.5 für den Flachbandfall sowie Aufwärts- und Abwärtsbandverbiegung alle Größen in ein Energieschema eingetragen. Für die Lage des VBM ca. 2,9 eV unterhalb des Fermi-niveaus berechnet sich eine Abwärtsbandverbiegung von ca. 0,2 eV für die unbehandelten Proben nach Kontakt mit Luft.

Die Bestimmung des VBMs über die beschriebene Extrapolation der Einsatzkante des XPS-

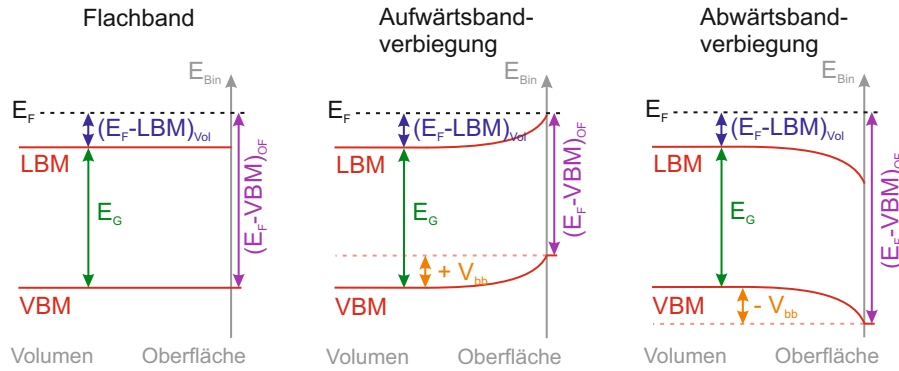


Abb. 4.5: Grafische Veranschaulichung zur Berechnung der Oberflächenbandverbiegung.

Spektrums birgt einen systematischen Fehler. Die theoretische Zustandsdichte (DOS, engl. density of states) von In_2O_3 zeigt einen sehr steilen Einsatz [57]. Die begrenzte energetische Auflösung des Elektronendetektors führt bei den XPS Messungen zu einer Aufweitung des Valenzbandspektrums. Daher wurde im Vergleich die theoretische DOS mathematisch geweitet und auf das experimentell bestimmte VB geschoben. In Abb. 4.6 ist dies exemplarisch für die mittels MOCVD gewachsene In_2O_3 Schicht dargestellt. Für die 3 Proben ergibt sich daraus ein VBM bei $3,35\text{ eV}$ (PAMBE) bzw. $3,25\text{ eV}$ (MOCVD). Mit diesen Werten berechnet sich eine Abwärtsbandverbiegung von ca. $0,6\text{ eV}$. Die folgenden Experimente zur Gaswechselwirkung zeigen, dass dieser Wert zu hoch abgeschätzt ist.

Zusätzlich zu den XPS Messungen wurden die Valenzbänder der unterschiedlichen Proben nach Tempern in Vakuum mittels UPS gemessen. Für die untersuchten Proben und mehrere Wiederholungen der Temperprozedur liegt das VBM in den UPS (He I und He II) bei $3,0\text{ eV}$ bis $3,1\text{ eV}$, ermittelt über eine lineare Extrapolation der Einsatzkante des VB zum Untergrund. Die mit diesen Werten berechnete Abwärtsbandverbiegung von $0,3\text{ eV}$ bis $0,4\text{ eV}$ bietet, im Hinblick auf die später diskutierten Gaswechselwirkungsreaktionen, einen sinnvollen Wert für die Bandverbiegung der unbehandelten Oberfläche.

Neben der Lage des VBM hängt die Berechnung der Bandverbiegung auch von der Größe der Bandlücke ab. Wie in Kapitel 2.1.2 bereits diskutiert, schwankt die Größe der Bandlücke je nach Veröffentlichung zwischen $2,6\text{ eV}$ und $2,9\text{ eV}$. Es ist an dieser Stelle daher nur möglich, den Oberflächenbandverlauf der unbehandelten In_2O_3 Schichten abzuschätzen. Im Initialzustand sind die Bänder um $0,2\text{ eV}$ bis $0,6\text{ eV}$ an der Oberfläche nach unten gebogen, mutmaßlich liegt die reale Abwärtsbandverbiegung bei ca. $0,4\text{ eV}$. Für die Gaswechselwirkungen soll daher die Änderung der Bandverbiegung diskutiert werden, die unabhängig von den Absolutwerten und der Methode der Bestimmung der energetischen Lage des VBM ist.

Die beobachtete Oberflächenabwärtsbandverbiegung wird durch die Elektronenakkumulation an der Oberfläche (SEAL) erzeugt. Die elektronischen Eigenschaften von In_2O_3 sind in Kapitel 2.1.2 diskutiert. Die Elektronen des SEALs erzeugen eine Emission im VB Spektrum nahe der Fermienergie aufgrund besetzter elektronischer Zustände des Leitungsbands

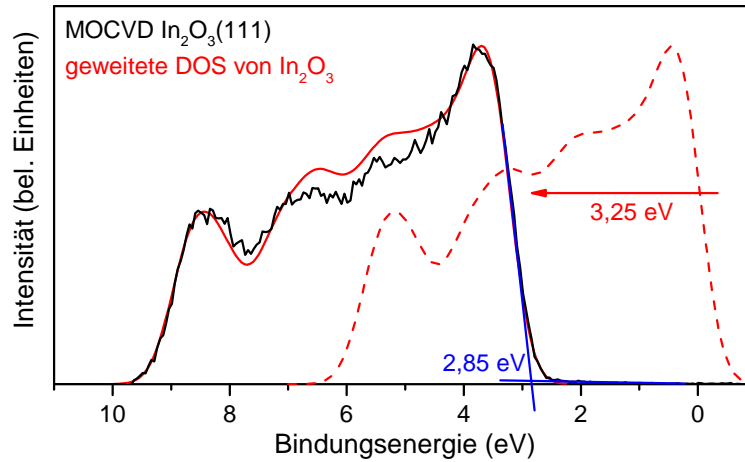


Abb. 4.6: Vergleich des experimentell bestimmten Valenzbandspektrums (schwarz) mit der theoretischen DOS (rot) [57] am Beispiel von MOCVD gewachsenem In_2O_3 . In blau ist exemplarisch die Bestimmung des VBM über die lineare Extrapolation der Einsatzkante des XPS-VB Spektrums dargestellt. Die rot-gestrichelte Kurve zeigt die geweitete DOS vor der Verschiebung auf das gemessene VB Spektrum.

unterhalb E_F . Diese ist in Abb. 4.4 c) vergrößert dargestellt. Auch in der Konzentration des SEALs sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den 3 Proben erkennbar. Die Kristallinität und die Wachstumsmethode haben im untersuchten Rahmen keinen Einfluss auf die Elektronenakkumulation.

In Abb. 4.4 b) ist der O1s Kernniveaustand für die drei verschiedenen In_2O_3 Schichten dargestellt. Der O1s Zustand besteht für alle drei Proben aus zwei Komponenten. Die intensitätsreiche Komponente bei ca. $530,2 \text{ eV}$ wird durch den Sauerstoff im Kristallgitter hervorgerufen. Die intensitätsärmere Schulter bei einer höheren Bindungsenergie (ca. $532,3 \text{ eV}$) indiziert sauerstoffhaltige Adsorbate auf der Oberfläche [138]. Alle drei Proben weisen entsprechende Sauerstoff-Adsorbate auf, diese werden durch den Transport an Luft an die Oberfläche angelagert. Es fällt auf, dass die mittels MOCVD gewachsene Schicht etwas mehr Adsorbate an der Oberfläche aufweist, als die mittels PAMBE hergestellten Schichten. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum Einen können die unterschiedlichen Adsorbatmengen eine Folge des Wachstums sein, d. h. die Sauerstoffkonzentration ist bei PAMBE deutlich besser einstellbar als bei MOCVD oder es bleiben beim MOCVD Wachstum Reste der Prekursoren auf der Oberfläche zurück. Zum Anderen könnte der unterschiedliche Adsorbatgehalt der Oberfläche auch ein Lagerungseffekt sein, die MOCVD Proben waren nach dem Wachstum deutlich länger Luft ausgesetzt (\propto Jahre) als die PAMBE Proben (\propto Wochen) vor der Charakterisierung mittels PES.

4.1.2 Effekt des Vakuumtemperns

Die untersuchten Proben wurden nach dem Wachstum an Luft transportiert. Dadurch finden sich auf der Oberfläche zahlreiche sauerstoff- und kohlenstoffhaltige Adsorbate. Um definierte Gaswechselwirkungen mit der In_2O_3 Oberfläche zu realisieren, wurden zunächst Untersuchungen durchgeführt, wie die durch den Transport angelagerten Adsorbate ohne eine Schädigung der Schicht und eine signifikante Änderung der Oberflächeneigenschaften hervorzurufen, von der Oberfläche desorbiert werden können.

In Abb. 4.7 sind die O1s und C1s Kernniveaus sowie das Valenzband des mittels MOCVD gewachsenen In_2O_3 nach dem Tempnern in Vakuum gezeigt. Die Temperatur der Wärmebehandlung wurde von 250 °C bis 700 °C variiert. Für diese Serie wurden die Proben mit 30 K/min (Rate des Heizers) aufgeheizt. Nach einer Wärmebehandlung von über 700 °C luden sich die Proben während der XPS Messung elektrisch auf. Da optisch keine Schädigung der Schicht erkennbar ist, werden die Aufladungseffekte vermutlich durch eine thermische Verformung der metallischen Klemmen, die die Probe auf der Oberfläche kontaktieren, verursacht.

Mit steigender Tempertemperatur ist im O1s und C1s Kernniveauspektrum ein Rückgang der Oberflächenadsorbate zu beobachten. Die sauerstoffhaltigen Adsorbate sind ab einer Temperatur von 400 °C bis 600 °C vollständig von der Oberfläche desorbiert. Um die Oberfläche innerhalb der Nachweisgrenze von XPS von den kohlenstoffhaltigen Adsorbaten zu reinigen, ist ein Tempnern bei 700 °C notwendig.

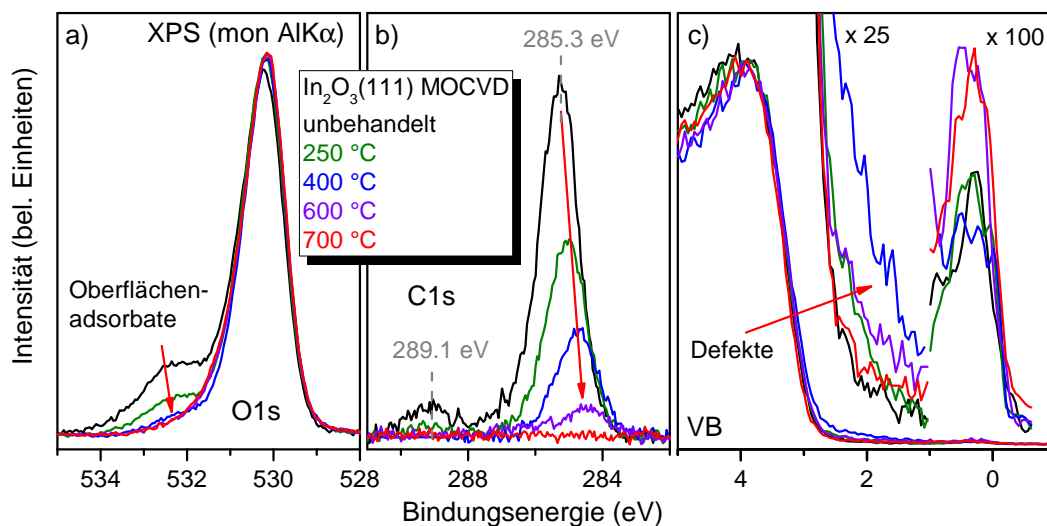


Abb. 4.7: Einfluss des Vakuumtemperns auf Adsorbate und die elektronischen Eigenschaften von mittels MOCVD gewachsenen $\text{In}_2\text{O}_3(111)$. a) und b) XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) O1s und C1s Kernniveauspektrum sowie c) Valenzband mit SEAL Emission nach dem Tempnern bei unterschiedlichen Temperaturen in Vakuum. Die Daten der SEAL Emission wurden nach der Savitzky-Golay Methode geglättet.

Im Valenzband ist in der SEAL Emission nahe der Fermienergie erkennbar, dass bis 400 °C keine signifikante Änderung in der Oberflächenelektronenkonzentration durch das Tempern in Vakuum auftritt. Bei den beiden Messungen nach 600 °C bzw. 700 °C Tempern in Vakuum ist die SEAL Emission deutlich intensiver als zuvor. Das Tempern von In_2O_3 in Vakuum erhöht die Elektronenkonzentration durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen [77]. Eine veränderte Elektronenkonzentration im Volumen kann dabei auch zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus führen.

Neben der Erhöhung der SEAL Konzentration erzeugt das Tempern in Vakuum Defekte, die sich in elektronischen Zuständen in der Bandlücke des XPS Spektrums (1 eV bis 3 eV) zeigen. In Abb. 4.7 c) ist mit 25-facher Vergrößerung die Einsatzkante des Valenzbandspektrums dargestellt. Eine Änderung der Tempertemperatur führt zu einer Veränderung des Untergrunds aufgrund der Defektbildung. Die stärksten Effekte sind nach dem Tempern bei 400 °C zu beobachten, bei höheren Temperaturen wird ein Teil dieser Defektzustände ausgeheilt. Möglicherweise wird dies durch eine erhöhte Diffusion bei höheren Temperaturen verursacht.

Diese Messserie zeigt eine adsorbatfreie Probenoberfläche nach 700 °C Tempern in Vakuum als sinnvollen Ausgangszustand für die Gaswechselwirkungsreaktionen. Bei den einkristallinen In_2O_3 Schichten auf YSZ(111) tritt jedoch bei diesen Temperparametern ein Problem auf. Aufgrund der größeren Abweichungen der Kristallgitter, und der thermischen Vergrößerung der Gitterfehlanpassung (siehe Kapitel 3.1.3) kommt es zur Rissbildung und partiellen Delamination der einkristallinen In_2O_3 Schichten nach dem Tempern bei 700 °C von ihren Substraten. In Abb. 4.8 ist eine Lichtmikroskopieaufnahme einer bei 700 °C in Vakuum getemperten einkristallinen In_2O_3 (111) Oberfläche gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht nach der Wärmebehandlung gerissen und partiell von dem Substrat getrennt ist. Da das YSZ

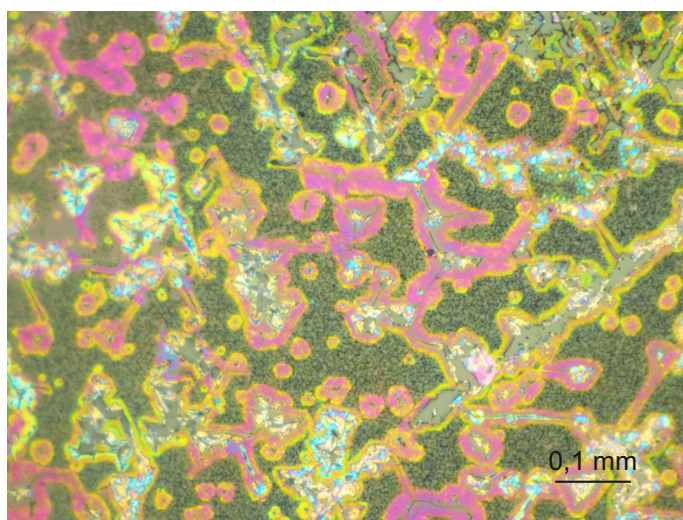


Abb. 4.8: Lichtmikroskopieaufnahme einer einkristallinen In_2O_3 (111) Oberfläche nach dem Tempern bei 700 °C. Das Bild wurde mit 100facher Vergrößerung aufgenommen.

Substrat elektrisch isolierend ist und die leitfähige In_2O_3 Schicht nicht mehr geschlossen, kommt es während der PES Messungen dieser Proben zu Aufladungseffekten.

Um die Schädigung der Schichten zu vermeiden, wurden die Temperparameter angepasst. Die Temperatur wurde auf 500°C gesenkt und die Heizrate auf 15 K/min reduziert. Nach einer Wärmebehandlung mit diesen modifizierten Parametern ist keine sichtbare Schädigung der einkristallinen In_2O_3 Schichten mehr aufgetreten. Um die kohlenstoffhaltigen Restadsorbate dennoch von der Oberfläche desorbieren zu können, wurde vor dem Vakuumtempern die Probe einer Sauerstoff-Plasmabehandlung unterzogen. Dafür wurde der im Rahmen dieser Arbeit erstellte DBD Plasma-Aufbau genutzt. Die reinigende Wirkung durch eine Sauerstoff-Plasmabehandlung wurde in der Literatur bereits bei der Präparation von ITO genutzt [139, 140].

In Abb. 4.9 sind die XPS $\text{O}1s$ und $\text{C}1s$ Kernniveaus sowie das Valenzband einer einkristallinen, mittels PAMBE gewachsenen $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Probe im Ausgangszustand sowie nach einer Sauerstoffplasmabehandlung und 500°C Tempern in Vakuum dargestellt. Im unbehandelten Zustand besteht die Signatur des $\text{C}1s$ Kernniveau-Peaks aus zwei Komponenten: die intensitätsreiche Komponente bei ca. $285,5\text{ eV}$ und eine deutlich abgeschwächtere bei ca. $289,4\text{ eV}$. Die Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie indiziert Kohlenwasserstoffverbindungen, während die Komponente bei einer höheren Bindungsenergie durch Carbonate erklärt werden kann [141].

Es ist sehr gut sichtbar, dass die Kombination aus der Plasmabehandlung und dem Tempern in Vakuum zu Desorption aller Oberflächenadsorbate führt. Der durch die Sauerstoff-

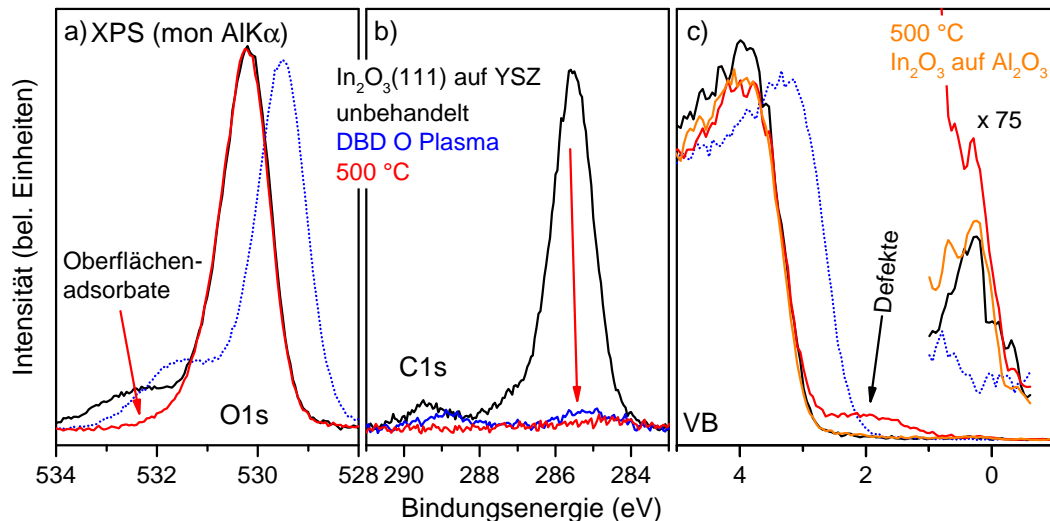


Abb. 4.9: Einfluss des Vakuumtemporns auf die elektronischen Eigenschaften von PAMBE $\text{In}_2\text{O}_3(111)$. a) und b) XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) $\text{O}1s$ und $\text{C}1s$ Kernniveauspektrum sowie c) Valenzband mit SEAL Emission nach dem Tempern bei 500°C in Vakuum. Die SEAL Emission wurde geglättet.

plasmabehandlung induzierte Effekt auf die SEAL Elektronen und die Änderung der Bandverbiegung wird in Kapitel 5.1 diskutiert.

Im Valenzband in Abb. 4.9 c) wird deutlich, dass bei der einkristallinen Probe deutlich mehr Defektzustände in der Bandlücke durch das Tempern erzeugt werden, als bei der texturierten Probe. Im Vergleich ist in der Abbildung in orange auch das Valenzbandspektrum einer texturierten, mittels PAMBE gewachsenen In_2O_3 Probe dargestellt. Analog zu den MOCVD Proben sind bei dieser Probe kaum Defekte erkennbar und die SEAL Konzentration ist nahezu unverändert zum Ausgangszustand.

Zusammengefasst erzeugt das Tempern in Vakuum eine adsorbatfreie In_2O_3 Schichten unter Bildung von wenigen Defektzuständen an der Oberfläche. Die Reduzierung der In_2O_3 Oberfläche führt zur Bildung von einer In-terminierten Oberfläche [51].

Als alternative Präparation der Oberfläche wurde ein schnelles Indium Auf- und Abdampfen getestet. Da dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde, werden die Ergebnisse nur kurz in Anhang C diskutiert.

4.1.3 Effekt der thermischen Ausheilung in Sauerstoff

Das rasche Tempern (RTA) in Sauerstoff ist notwendig, um nach einer Dotierung des In_2O_3 mit beispielsweise Mg die gewünschte Änderung der elektrischen Eigenschaften einzustellen [77]. Der Effekt von RTA auf dotierte Proben wird im Kapitel 4.2 diskutiert. An dieser Stelle soll zur Reduktion der Komplexität nur auf die undotierten, einkristalline, mittels PAMBE gewachsenen Schichten eingegangen werden.

Die RTA Behandlung wurde nach dem Wachstum der Proben am PDI in Berlin durchgeführt. Nach der Behandlung wurden die Proben daher an Luft transportiert, bevor die Oberfläche des In_2O_3 mittels PES charakterisiert werden konnte. Aufgrund dessen ist eine relativ große Streuung der Effekte zu beobachten. Um den Effekt des RTA korrekt zu erfassen, sind in Abb. 4.10 zwei nominell gleiche Proben dargestellt. Beide Proben sind unter gleichen Wachstumsparametern auf YSZ(111) abgeschieden und im Anschluss unter gleichen Bedingungen im RTA-Ofen unter Sauerstoffatmosphäre getempert. Dennoch zeigen sie leichte Unterschiede in ihren elektronischen Eigenschaften.

In Abb. 4.10 a) und b) sind die O1s und $\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveaus der beiden Proben jeweils ohne Behandlung und nach RTA in Sauerstoff abgebildet. Bei Probe (I) ist kein signifikanter Unterschied beider Spektren zu erkennen. Die leicht veränderte O1s Komponente bei ca. $532,2\text{ eV}$, die durch die Sauerstoffadsorbate an der Oberfläche hervorgerufen wird, könnte auch durch den Transport an Luft beeinflusst worden sein. Bei Probe (II) hingegen zeigt sich sehr deutlich in den Kernniveau- und Valenzbandspektren eine leichte Verschiebung zu geringerer Bindungsenergie (ca. $0,08\text{ eV}$) durch das Tempern in Sauerstoff.

Die SEAL Emission nahe der Fermienergie ist bei Probe (I) nahezu unbeeinflusst von der RTA in Sauerstoff, während bei Probe (II) die Behandlung der In_2O_3 Probe zu einer leichten

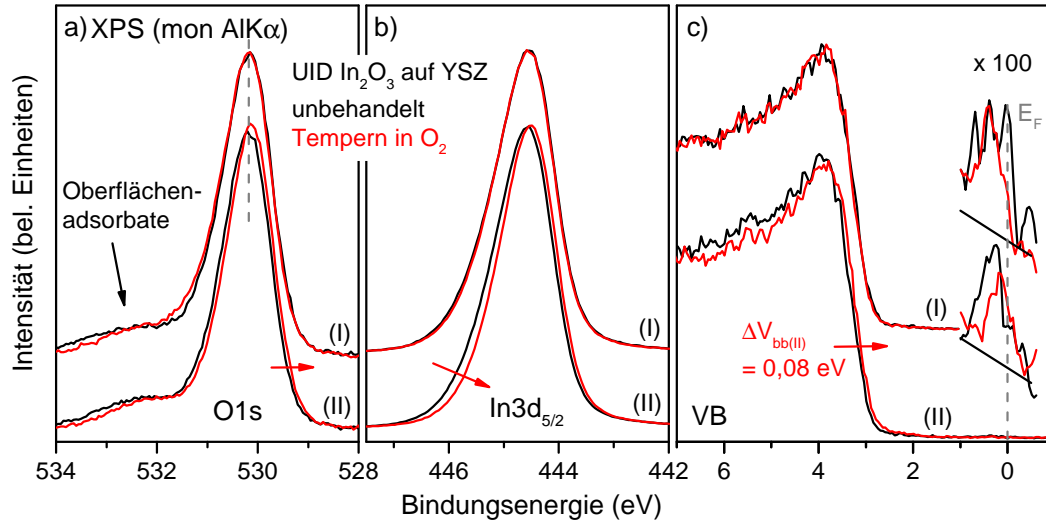


Abb. 4.10: Einfluss eines RTAs in Sauerstoff auf die elektronischen Eigenschaften von PAMBE $\text{In}_2\text{O}_3(111)$. a) und b) XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) $\text{O}1s$ und $\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveauspektrum sowie c) Valenzband mit geglätteter SEAL Emission nach einem raschen Tempern in Sauerstoff.

Reduktion des SEALs führt. Eine Verarmung der Oberflächenelektronen verursacht eine Reduktion der initial beobachteten Abwärtsbandverbiegung von Valenz- und Leitungsband an der Oberfläche. Die Änderung der Bandverbiegung äußert sich spektroskopisch in der bereits beschriebenen Verschiebung der Kernniveaus und des VBs.

Bei Probe (II) ist zusätzlich erkennbar, dass die Halbwertsbreite der Kernniveaus leicht abnimmt (vgl. Abb. 4.10 b)). Die Peakasymmetrie in XPS Spektren wird erklärt durch die inelastische Streuung der emittierten Photoelektronen durch Plasmonen beim Transport zur Oberfläche. Diese gestreuten Elektronen verursachen eine Verbreiterung der Kernniveaus zu höheren Bindungsenergien [142, 143]. Durch die reduzierte Elektronenkonzentration an der Oberfläche werden die streuenden Plasmonen verringert und damit auch die Streuung der emittierten Photoelektronen. Daher ist ein Rückgang der Peakasymmetrie zu beobachten. Eine weitere Erklärung für die verringerte Peakbreite liegt in der Reduktion der Abwärtsbandverbiegung nach dem Ausheilen in Sauerstoff. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, werden mit XPS die emittierten Elektronen aus einer Tiefe $< 10\text{ nm}$ gemessen und folglich über die Informationstiefe gemittelt. Aufgrund der Oberflächenbandverbiegung ist die Bindungsenergie des betrachteten Kernniveaus abhängig von der Tiefe, aus der das Elektron emittiert wurde. In der Mittlung über die Informationstiefe entstehen dadurch auch verbreiterte Peaks.

Die Änderung der elektrischen Eigenschaften (R_s und n_{3d}) des UID In_2O_3 durch Tempern in Sauerstoff sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Ausgangswerte des Schichtwiderstands beider Proben unterscheiden sich recht stark, der Schichtwiderstand von Probe (I) ist mit ca. $560\ \Omega$ nur etwa halb so groß wie der von Probe (II) mit $1290\ \Omega$. Der qualitative Effekt

des RTA in Sauerstoff ist jedoch bei beiden Proben der gleiche: R_s steigt. Während der Widerstand von Probe (I) durch das RTA nur etwa verdreifacht wird, so steigt der Widerstand von Probe (II) um mehr als Faktor 10 an. Bei beiden Proben geht die Erhöhung des Schichtwiderstands mit einer deutlichen Reduktion von n_{3d} einher. Durch das Tempern in Sauerstoff werden Defekte (z. B. Sauerstoffvakanz) auch im Volumen abgesättigt. Dadurch sinkt die Ladungsträgerkonzentration und der Widerstand steigt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ändert sich kaum durch das Tempern in Sauerstoff.

Probe	R_s (Ω)	n_{3d} (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
Probe (I) - unbehandelt	$0,6 \times 10^3$	$3,1 \times 10^{18}$	84
Probe (I) - RTA in O_2	$1,5 \times 10^3$	$0,8 \times 10^{18}$	76
Probe (II) - unbehandelt	$1,3 \times 10^3$	$1,8 \times 10^{18}$	78
Probe (II) - RTA in O_2	$15,5 \times 10^3$	$0,2 \times 10^{18}$	68

Tab. 4.2: Abhängigkeit der elektrische Kenndaten der In_2O_3 Schichten von RTA in Sauerstoff.

Aus bisher nicht geklärter Ursache war der Effekt des RTAs in Sauerstoff bei Probe (II) deutlich effektiver. Bei der zweiten In_2O_3 Probe wurden nicht nur die Fehlstellen im Volumen, sondern auch teilweise freie Oberflächenbindungen gesättigt. Dadurch werden einige Elektronen des SEALs an die Adsorbate gebunden und die Konzentration der freien Elektronen sinkt. Im XPS Spektrum ist daher bei dieser Probe ein leichter Rückgang des SEALs und der Oberflächenabwärtsbandverbiegung zu beobachten.

4.2 Einfluss der Dotierung

4.2.1 Mg-Dotierung

Eine Magnesiumdotierung führt zu einer Reduktion der Volumenladungsträgerkonzentration [77–79] und damit auch zu einer Erhöhung des Schichtwiderstands der In_2O_3 Schichten. In der Gassensorik ist dieser Effekt erwünscht, da eine Reduktion der Volumenleitfähigkeit für einen stärkeren Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit (bestimmt durch den SEAL) auf die Gesamtleitfähigkeit sorgt [84]. Dadurch äußert sich eine Veränderung des SEALs durch die Anbindung reaktiver Spezies in einer stärkeren relativen Änderung der Gesamtleitfähigkeit.

In diesem Kapitel soll auf die Veränderung der elektronischen Oberflächeneigenschaften durch eine Mg-Dotierung eingegangen werden. In Abb. 4.11 sind wichtige, mittels PES ermittelte, Kennwerte zusammengestellt: die Lage des Kernniveaus von O1s und $\text{In}3d_{5/2}$ sowie des VBM und die Austrittsarbeit. Die Proben (I) bis (III) sind undotiertes Indiumoxid, bereits in Kapitel 4.1 diskutiert, mit unterschiedlicher Oberflächenmorphologie und Wachstumsmethoden. Die Proben (IV) und (V) sind einkristalline, Mg-dotierte $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Schichten, mittels PAMBE auf $\text{YSZ}(111)$ Substraten gewachsen mit unterschiedlichem Mg-Gehalt, jeweils

ohne weitere Oberflächenbehandlung nach dem Wachstum. Die Wachstumsparameter bzw. Kennwerte der untersuchten Proben sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Nr.	N_{Mg} (cm^{-3})	Substrat/Kristallinität	Wachstumsmethode
(I)	–	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{texturiert}$	MOCVD
(II)	–	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{texturiert}$	PAMBE
(III)	–	$\text{YSZ}(111)/\text{einkristallin}$	PAMBE
(IV)	10^{20}	$\text{YSZ}(111)/\text{einkristallin}$	PAMBE
(V)	10^{21}	$\text{YSZ}(111)/\text{einkristallin}$	PAMBE

Tab. 4.3: Wachstumsmethode, Mg Konzentration N_{Mg} , Substrat und Kristallstruktur der untersuchten In_2O_3 Schichten.

Die Daten aus Abb. 4.11 zeigen, dass eine steigende Mg-Konzentration keinen Einfluss auf die Austrittsarbeit hat. Alle Kernniveaus sowie das VBM schieben jedoch mit steigender Mg Konzentration zu niedrigeren Bindungsenergien (zum Ferminiveau). Diese Beobachtung kann im Allgemeinen zwei Ursachen haben: 1. die Bandverbiegung an der Oberfläche verändert sich oder 2. die relative Lage des Fermi-niveaus zum VBM im Volumen ist verschoben durch den erhöhten Mg Gehalt. Um dies zu klären, muss die Lage des Fermi-niveaus im Volumen bekannt sein, diese ist abhängig von der Volumenladungsträgerkonzentration [136]. Mittels Hall-Messungen wurde für Probe IV ($N_{Mg} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) eine Volumenladungs-

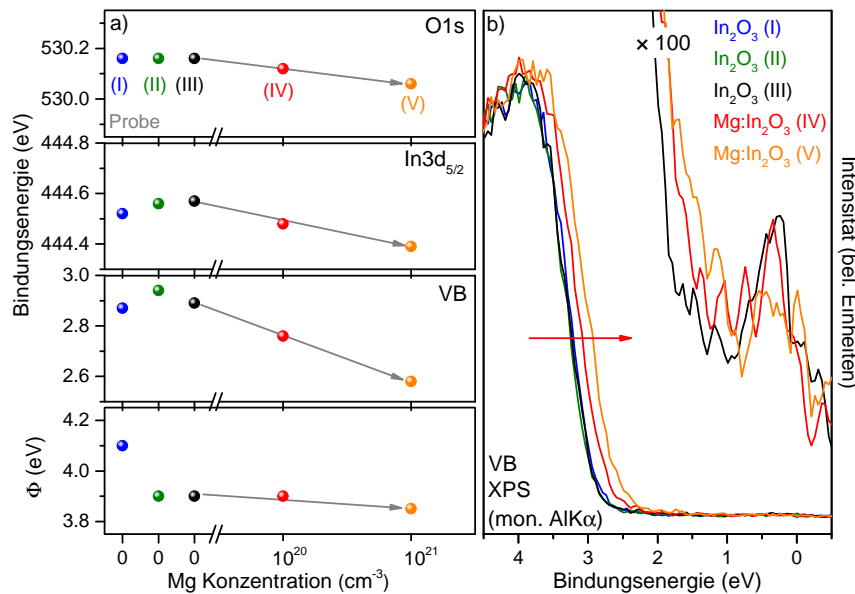


Abb. 4.11: Einfluss des Mg-Gehaltes auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ – Probe (I) texturiertes, UID In_2O_3 gewachsen mittels MOCVD, Probe (II) texturiertes, UID In_2O_3 gewachsen mittels PAMBE, Proben (III) bis (V): einkristallines In_2O_3 gewachsen mittels PAMBE mit steigendem Mg-Gehalt (UID, 10^{20} cm^{-3} und 10^{21} cm^{-3}). a) Lage des O1s und In3d_{5/2} Kernniveaus sowie VBM und Austrittsarbeit und b) XPS-VBM mit geglätteter SEAL Emission.

trägerkonzentration von $n_{Vol} = (2,9 \pm 0,9) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt. Damit ergibt sich eine Lage des Ferminiveaus 49 meV unterhalb des Leitungsbands ($(E_F - LBM)_{Vol} = -49 \text{ meV}$). Das experimentell bestimmte VBM von $2,8 \text{ eV}$ ergibt somit nach der Rechnung aus Kapitel 4.1.1 eine Abwärtsbandverbiegung von $0,1 \text{ eV}$ für die Mg-dotierte Probe IV. Im Vergleich zu den undotierten Schichten wird die Abwärtsbandverbiegung durch Mg leicht reduziert, gleichzeitig verändert sich jedoch auch die Lage des Ferminiveaus im Volumen.

In Abb. 4.11 b) ist erkennbar, dass mit zunehmendem Mg-Gehalt die Emission nahe des Ferminiveaus abnimmt. Dies ist ein Zeichen dafür, dass der SEAL teilweise verarmt wird durch die Dotierung mit Mg. Diese Beobachtung korreliert sehr gut mit der bereits diskutierten Änderung der Bandverbiegung und Lage des Ferminiveaus im Volumen. In Abb. 4.12 ist der Zusammenhang zwischen der Bandlage und der Elektronenkonzentration schematisch dargestellt. Die reduzierte Bandverbiegung und das Absenken der Fermienergie im Volumen führt zur Reduktion der besetzten Leitungsbandszustände an der Oberfläche bzw. des SEALs. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für Mg-dotiertes InN gemacht [144]. Für InN wurde beobachtet, dass mit zunehmenden Mg Gehalt die Dicht der donatorartigen Oberflächenzustände steigt, diese jedoch kompensiert werden durch die oberflächennahen Mg Akzeptoren. Dadurch sorgt Mg in InN für eine Veränderung der elektronischen Volumen- und Oberflächeneigenschaften [144].

In Abb. 4.13 sind die a) Schichtwiderstände und b) Volumenladungsträgerkonzentrationen, ermittelt aus den Hall Messungen, für die unterschiedlichen Mg-Konzentrationen jeweils im unbehandelten Zustand und nach RTA in Sauerstoff dargestellt. Es wurde in der Literatur beobachtet, dass erst ein nachträgliches Tempern in Sauerstoff zur Kompensation von Donatoren und damit zur gewünschten Veränderung der elektrischen Eigenschaften durch die Dotierung der In_2O_3 Schicht führt [77]. In Abb. 4.13 sind daher die Kennwerte für beide Oberflächenzustände gezeigt. Die unbehandelten Proben unterscheiden sich für die UID und die niedrig Mg-dotierte Probe kaum in ihren elektrischen Eigenschaften von den RTA behandelten Proben. Für die hochdotierte Probe ist allerdings ein sehr großer Unterschied in

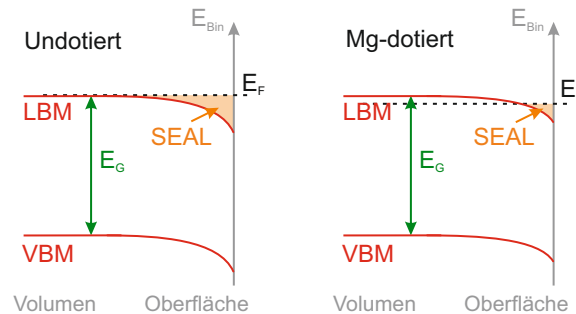


Abb. 4.12: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Änderung der Bandverbiegung, Lage des Ferminiveaus im Volumen und der Konzentration der Oberflächenelektronen für UID und Mg-dotiertes $\text{In}_2\text{O}_3(111)$.

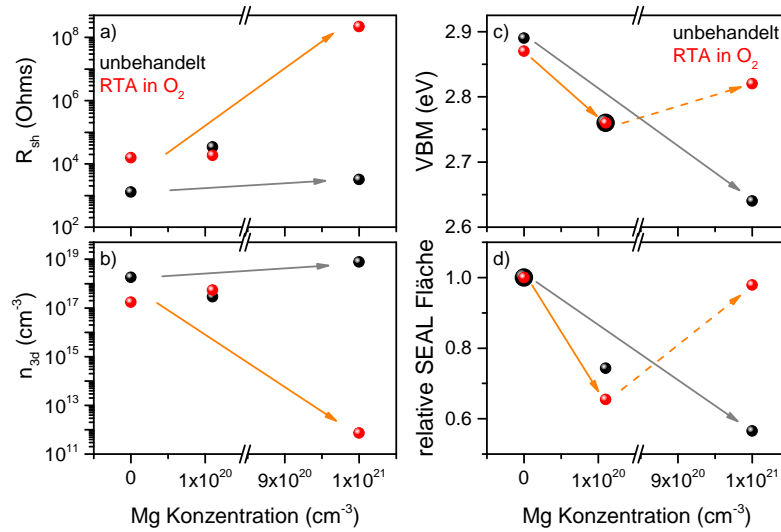


Abb. 4.13: Schichtwiderstand und 3d-Ladungsträgerkonzentration (mittels Hall-Messungen ermittelt) und die Lage des VBM sowie die Fläche des SEAL Emission (im XPS Spektrum) einkristalliner In_2O_3 Schichten in Abhängigkeit des Mg-Gehalts. Im Vergleich stehen nach dem Wachstum nicht weiter behandelte Schichten und nachträglich in Sauerstoff getemperte Schichten.

Schichtwiderstand und Volumenladungsträgerkonzentration erkennbar. Prinzipiell steigt der Schichtwiderstand mit zunehmendem Mg-Gehalt, während die Ladungsträgerkonzentration abnimmt. Dies stimmt auch mit Erfahrungen aus der Literatur überein [77]. Diesem Trend folgt die stark Mg-dotierte Probe jedoch erst nach dem Tempern in Sauerstoff.

Dennoch wurde die per XPS untersuchten elektronischen Oberflächeneigenschaften für die unbehandelten Proben gezeigt, da bei den hochohmigen, in Sauerstoff getemperten Schichten ein noch nicht verstandener Effekt auftritt: in Abb. 4.13 c) sind im Vergleich die Lage des VBM für Proben unterschiedlicher Mg-Konzentration mit und ohne RTA in Sauerstoff dargestellt. Für die unbehandelten Proben nimmt die Verschiebung des VBM zum Fermi-niveau zu, wenn der Mg-Gehalt steigt. Bei der Vergleichsserie nach RTA fällt auf, dass das VBM der Probe mit 10^{21} cm^{-3} Mg wieder zu höheren Bindungsenergien schiebt. Bei hochohmigen Proben wie dieser kann es zu leichten Aufladungseffekten während der PES Messungen kommen. Da die aus der Schicht emittierten Elektronen nicht ausreichend schnell über die Erdung der Probe nachgeliefert werden können, lädt sich die Oberfläche leicht positiv auf. Das führt zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums zu höheren Bindungsenergien. Den gleichen Trend zeigt jedoch auch die Fläche der SEAL Emission. In Abb. 4.13 d) sind die relativen Flächen der SEAL Emission dargestellt, jeweils bezogen auf die Fläche der Emission bei der UID In_2O_3 Probe. Es scheint demnach bei der hoch dotierten Probe durch das Tempren in Sauerstoff ein Effekt aufzutreten, der oberflächennahe Defektzustände erzeugt, die besetzte elektronische Zustände in der Bandlücke des In_2O_3 generieren.

Zur quantitativen Beschreibung der experimentellen Befunde, wurden von Vladimir Poly-

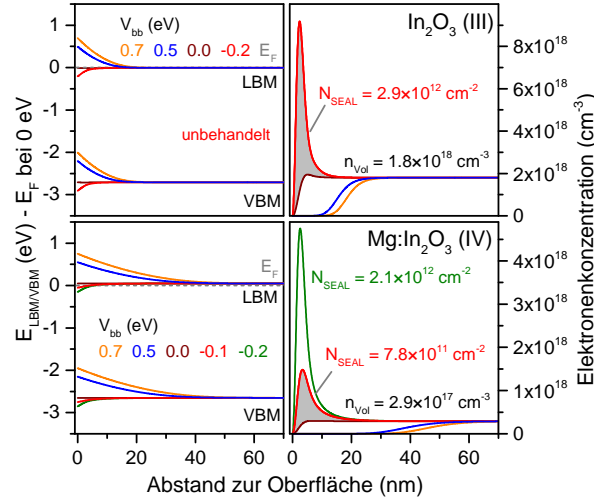


Abb. 4.14: Elektronendichteverteilung an der Oberfläche sowie die daraus resultierenden Bandprofile von VBM und LBM basierend auf Schrödinger-Poisson Berechnungen. Die experimentell bestimmte Volumenladungsträgerkonzentration und verschiedenen Bandverbiegungen wurden als Ausgangsparameter für die Berechnungen genutzt. Oben: UID In_2O_3 (Probe III) und unten: Mg-dotiertes In_2O_3 (Probe IV).

akov (Fraunhofer Institut für angewandte Festkörperphysik, Freiburg) Schrödinger-Poisson Berechnungen durchgeführt [70]. Damit wurde die Verteilung der oberflächennahen Elektronendichte sowie die daraus resultierenden Bandprofile ermittelt. Dabei wurde auf die unterschiedliche Ladungsträgerkonzentration im Volumen der undotierten und Magnesium-dotierten Schichten eingegangen, sowie Szenarien unterschiedlicher Bandverbiegung berechnet im Hinblick auf die Gaswechselwirkung mit der Oberfläche (Kapitel 5). In Abb. 4.14 sind die berechneten Elektronenverteilungen sowie die daraus resultierenden Bandverläufe an der Oberfläche für UID In_2O_3 und Mg-dotiertes In_2O_3 vergleichend dargestellt. Jeweils in rot dargestellt sind die berechneten Verläufe für die gemessenen Bandverbiegungen und Volumenladungsträgerkonzentrationen. Für die Mg-dotierte Probe sind in grün zusätzlich die erwarteten Verläufe für eine Abwärtsbandverbiegung von $0,2 \text{ eV}$ dargestellt, vergleichbar zur Bandverbiegung der UID Proben. Die Berechnungen ergeben eine Reduktion der Ladungsträger des SEALs durch eine Mg-Dotierung von $2,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auf $7,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Die Ladungsträgerkonzentration des SEALs entspricht in diesem Modell der Konzentration der Oberflächendonatoren. Da die relative Änderung der Volumenladungsträgerkonzentration (von UID: $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf Mg-Dotiert: $2,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) deutlich stärker ausgeprägt ist als die Änderung des SEALs, führt Mg dennoch zu einer Verbesserung der relativen Leitfähigkeitsänderung bei Adsorption oxidierender Gase [84].

In Kapitel 4.1.1 wurde diskutiert, wie die Lage des VBM von In_2O_3 aus den XPS Daten ermittelt werden kann, auf dessen Basis die absolute Bandverbiegung an der Oberfläche berechnet wird. Aus diesen Diskussionen ergab sich eine Abwärtsbandverbiegung

im Bereich von $0,2\text{ eV}$ bis $0,6\text{ eV}$. Die Schrödinger-Poisson-Rechnungen beziehen sich ausschließlich auf eine Abwärtsbandverbiegung von $0,2\text{ eV}$, da die in Kapitel 5.1 beobachteten Änderungen der Bandverbiegung durch die Wechselwirkung mit einem Sauerstoffplasma für eine Abwärtsbandverbiegung im Ausgangszustand von ca. $0,2\text{ eV}$ bis $0,4\text{ eV}$ sprechen.

4.2.2 Ni-Dotierung

Neben Magnesium wurde auch der Einfluss von Nickel als Dotierstoff in In_2O_3 Schichten untersucht. Diese Schichten wurden mittels PAMBE auf YSZ(111) abgeschieden. Nach dem Wachstum wurden die einkristallinen Schichten mittels RTA in Sauerstoff getempert. Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Änderung der elektrischen Eigenschaften durch eine Dotierung erst nach der Reduktion kompensierender Donatoren durch das Tempern in Sauerstoff erfolgt. Daher wurden in diesem Kapitel nur Proben nach zusätzlichen Sauerstoffbehandlung gemessen. Das bei den höheren Mg-Dotierungen aufgetretene Problem der Aufladungseffekte während der PES Messungen wurde umgangen, indem zwei niedrigere Dotierungsgehalte ($2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ und $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) untersucht wurden.

In Abb. 4.15 sind analog zur Mg-Dotierung (Abb. 4.11) die Effekte einer Ni-Dotierung auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften dargestellt. Die Änderung der elektronischen Eigenschaften durch Ni-Dotierung ist vergleichbar zur Mg-Dotierung: die energetische Lage

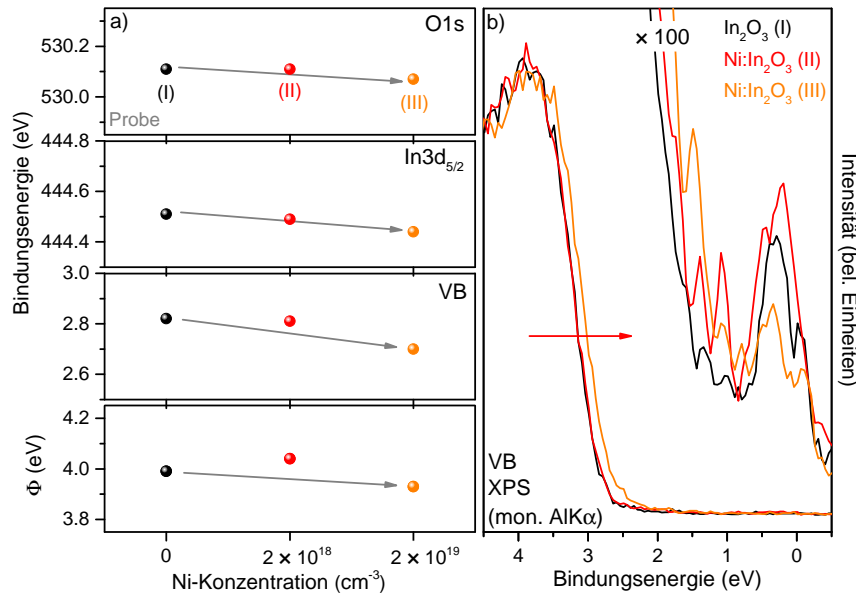


Abb. 4.15: Einfluss des Ni-Gehaltes auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften von In_2O_3 a) Bindungsenergie des O1s und $\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveaus sowie des VBMs und Austrittsarbeit; b) VBM und Emission der SEAL Elektronen (geglättet) - Proben (I) - (III): einkristallines In_2O_3 (111) mittels PAMBE auf YSZ(111) Substraten gewachsen mit steigendem Ni-Gehalt von UID bis $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.

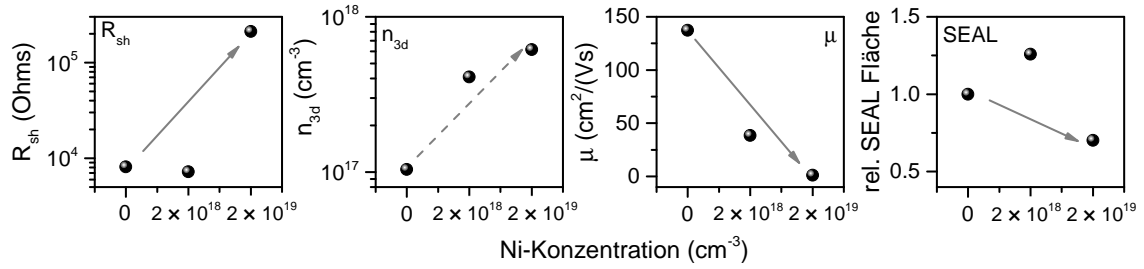


Abb. 4.16: Elektrische Kenndaten (R_{sh} und n_{3d}) [76, 132] sowie die Fläche der XPS-SEAL Emission normiert auf den Zustand der UID In_2O_3 Probe in Abhängigkeit der Ni-Dotierung.

alle Kernniveaus (gezeigt sind $\text{O}1s$ und $\text{In}3d_{5/2}$) und des Valenzbands schiebt durch die Ni-Dotierung zu kleinerer Bindungsenergie. Die Austrittsarbeit des Materials ist nahezu unbeeinflusst von der Dotierung. Die Verschiebung des VBM von ca. $2,8 \text{ eV}$ der undotierten Probe auf ca. $2,7 \text{ eV}$ der Probe mit einer Ni-Dotierung von $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist etwas geringer als die Verschiebung des VBM durch die Mg-Dotierung (von ca. $2,9 \text{ eV}$ auf $2,7 \text{ eV}$ bei $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ Mg-Gehalt). Da auch der Dotierungsgehalt etwas geringer ist, kann davon ausgegangen werden, dass beide Dotanden einen ähnlich starken Effekt auf die elektronischen Eigenschaften haben. Die Schwankungen der Lage der VBM der beiden undotierten Referenzproben beider Serien sind auf einen Umbau der Vakuumanlage zum PAMBE Wachstum zurück zu führen, der zwischen beiden Messserien stattfand. Nach dem Umbau sind die elektronischen und elektrischen Eigenschaften der bei gleich eingestellten Wachstumsparametern abgeschiedenen Schichten leicht anders als vor dem Umbau. Daher sollen an dieser Stelle nur die Änderungen durch die Dotierung und nicht die Absolutwerte diskutiert werden.

Die elektrische Charakterisierung der Ni-dotierten Proben wurden am Paul-Drude Institut von Alexandra Papadogianni durchgeführt, eine ausführlichere Diskussion über die Änderung der elektrischen Kenndaten von In_2O_3 durch die Dotierung von Ni sind in [76, 132] zu finden. Der Schichtwiderstand und die Volumenladungsträgerkonzentration der auch mittels PES charakterisierten Proben sind in Abb. 4.16 dargestellt. Auch bei den elektrischen Kenndaten zeigt Nickel den gleichen Effekt wie Magnesium: der Schichtwiderstand wird erhöht. Gleichzeitig wird jedoch auch eine Erhöhung der Volumenladungsträgerkonzentration beobachtet. Der Anstieg des Widerstands wird durch die bereits bei kleinen Ni-Gehalten stark reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit hervorgerufen.

Im Vergleich der Fläche der SEAL Emission im XPS Valenzband fällt auf, dass bei sehr geringer Ni-Dotierung der SEAL zunächst zunimmt, bevor er dem bei Mg-Dotierung beobachtetem Trend folgt und ebenfalls abnimmt. Die Ergebnisse von Papadogianni [132] zeigen einen sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bei einer Probe mit ca. $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Ni-Gehalt im Vergleich zur undotierten Referenzprobe. In Ref. [76] wurde die Ladungsträgerkonzentration zusätzlich mit Seebeck Messungen bestimmt. Die dort beobachtete steigende Diskrepanz zwischen der mit Hall- und Seebeckmessungen bestimmten

Ladungsträgerkonzentration mit steigendem Ni-Gehalt indiziert eine abnehmende Dicke des effektiven Transportsystems. Dies zeigt, dass die Ladungsträger im Volumen reduziert werden, in leitfähigen Kanälen jedoch verstärkt. Der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration ist damit zurück zu führen auf eine erhöhte Konzentration von Ladungsträgern an der Grenzfläche des In_2O_3 zum Substrat (YSZ) oder an der Oberfläche (SEAL). Da bei diesen Proben eine Verarmung des SEALs durch eine Sauerstoffplasmabehandlung nicht zu einer signifikanten Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führt, wurde geschlussfolgert, dass sich dieser leitfähige Kanal an der Grenzfläche zum Substrat befindet [76]. Der beobachtete Anstieg der SEAL Konzentration bei geringer Ni-Dotierung könnte ein Effekt veränderter Wachstumsbedingungen sein. Der dabei nur geringe Gehalt an Elektronenakzeptoren hat dabei noch keinen großen Einfluss auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften. Auch wäre denkbar, dass durch den Einbau von Ni mehr Defekte und Sauerstoffvakanz in der In_2O_3 Schicht gebildet werden. Im Volumen werden die dadurch freien Ladungsträger durch die Dotierung mit einem Akzeptor rasch kompensiert, an der Oberfläche führt es jedoch zunächst zu einer Erhöhung der freien Oberflächenelektronen. Erst nach einer Erhöhung der Ni-Konzentration werden auch die Elektronen aus dem SEAL partiell vom Nickel gebunden und die gemessene Fläche der SEAL Emission reduziert.

4.3 Einfluss der Oberflächenorientierung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung (111)-orientierter In_2O_3 Oberflächen. Die beobachteten elektronischen Oberflächeneigenschaften wurden in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich diskutiert. Die verwendeten In_2O_3 Gassensoren sind meist polykristallin [100, 145, 146] oder nanokristallin [32, 147, 148]. Um einen möglichen Einfluss der Oberflächenorientierung auf die Sensoreigenschaften von In_2O_3 zu untersuchen, wurde vergleichend zu der (111)-orientierten Oberfläche eine (100)-orientierte Probe analysiert. Das (100)-orientierte In_2O_3 wurde mit PAMBE auf YSZ(001) abgeschieden und mit den ebenfalls mittels PAMBE abgeschiedenen einkristallinen In_2O_3 (111) Schichten verglichen.

In Abb. 4.17 sind das $\text{In}3d_{5/2}$ sowie O1s Kernniveau- und Valenzbandspektrum der beiden UID, einkristallinen In_2O_3 Schichten gemessen mit XPS dargestellt. Für beide Proben liegen die Kernniveaus bei gleicher Bindungsenergie, gezeigt sind das $\text{In}3d_{5/2}$ Spektrum mit dem Maximum bei $444,6\text{ eV}$ und das O1s Kernniveau bei $530,2\text{ eV}$. Die Form des $\text{In}3d_{5/2}$ Signals ist für beide Proben ähnlich, allerdings weist die (100)-orientierte Probe eine leicht höhere Peakbreite auf. Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, wird die Peakasymmetrie durch Streuung der emittierten Elektronen an Plasmonen hervorgerufen. Die Streuung wird durch eine höhere Oberflächenelektronenkonzentration oder Defektdichte an der Oberfläche begünstigt.

Im Sauerstoffspektrum ist in der Oberflächenadsorbatkomponente bei höheren Bindungsenergien erkennbar, dass an die (100)-orientierte Oberfläche etwas mehr sauerstoffhaltige Adsorbate angelagert sind als auf die (111)-orientierte Oberfläche. Der Unterschied zwischen den

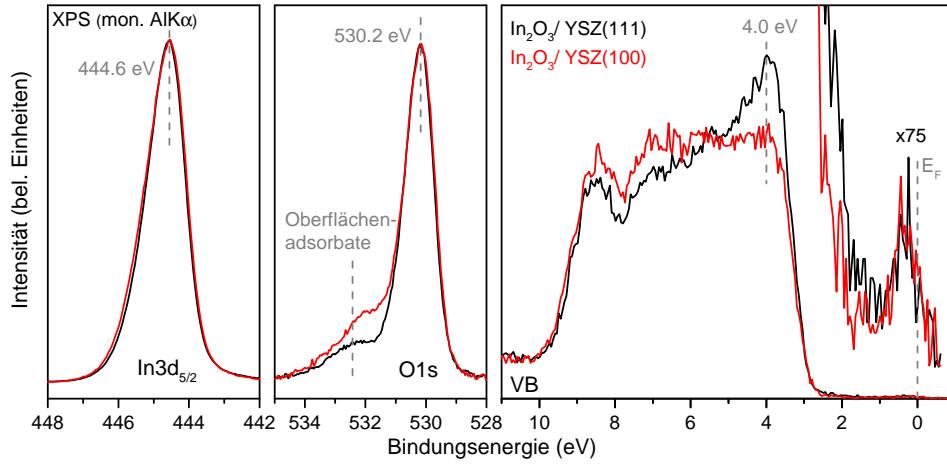


Abb. 4.17: Einfluss der Oberflächenorientierung von In_2O_3 auf die mittels XPS bestimmten elektronischen Eigenschaften ($\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveau und VB Spektrum).

Adsorbatgehalten ist wahrscheinlich kein Effekt der Oberflächenorientierung, sondern eine natürliche Streuung durch den Transport an Luft.

Die Valenzbandstruktur der beiden unterschiedlich orientierten Oberflächen ist in Abb. 4.17 dargestellt. Während das Valenzband der (111)-orientierten Probe einen markanten Peak direkt am Einsatz des Spektrums bei ca. $4,0\text{ eV}$ aufweist, ist das Valenzband von (100)-orientiertem In_2O_3 flach. Die beobachteten Strukturen des $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ stimmen sehr gut mit der mittel Dichte-Funktionaltheorie (DFT) berechneten Zustandsdichte (DOS) überein [57, 61, 149]. Das flacherer Valenzband wurde bereits zuvor bei $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ [39] bzw. bei mittels DC-Kathodenzerstäubung hergestelltem In_2O_3 detektiert [150]. In Ref. [89] wurde ein flacheres Valenzband bei $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ im Vergleich zu $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ beobachtet. Jedoch nur bei den Schichten, bei denen beim RF-Magnetron-Sputtern Argon ohne Sauerstoffzusatz als Prozessgas verwendet wurde. Enthielt das Prozessgas 10 % Sauerstoff, so weisen beide Oberflächenorientierungen den scharfen Einsatz bei ca. 4 eV auf. Begründet wurde dies mit Hilfe von DFT Rechnungen [149], die zeigen, dass der Zustand hauptsächlich durch $\text{O}2p$ Orbitale hervorgerufen wird. Demnach wären Proben mit flacherem Valenzband sauerstoffärmer an der Oberfläche. Eine Verarmung an Sauerstoff sollte auch im $\text{O}1s$ Kernniveau erkennbar sein, bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten sind jedoch keine Unterschiede in der Volumenkomponente des $\text{O}1s$ Zustandes erkennbar. Die Adsorbatkomponente ist sogar bei der (100)-orientierten Probe größer. Dies widerspricht der Theorie, dass die Änderungen im Valenzband allein auf eine veränderte chemische Zusammensetzung zurück zu führen ist.

Vielmehr scheint es sich bei der veränderten Valenzbandstruktur um einen Effekt der Kristallorientierung zu handeln. Für InN wurde ein verändertes Verhältnis der Valenzbandstrukturen zueinander beobachtet, abhängig von der Orientierung. Besonders extrem ist der Unterschied zwischen In-polarem $\text{InN}(0001)$ und N-polarem $\text{InN}(000\bar{1})$ [151, 152]. Erklärt wird

dies durch eine Beeinflussung der Zustandsdichte an der Oberfläche durch die Polarität der Schicht [153].

In der bereits mehrfach beschriebenen SEAL Emission beim Fermilevel ist erkennbar, dass beide Oberflächenorientierungen einen SEAL ausbilden, die Konzentration der Oberflächenelektronen ist für beide Proben vergleichbar groß. Daher ist davon auszugehen, dass auch die (100) Oberfläche für Sensoranwendungen geeignet ist. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden allerdings nur die gassensitiven Eigenschaften von (111) orientiertem In_2O_3 untersucht.

4.4 Zusammenfassung der Probenpräparation und Dotierung

In diesem Kapitel wurde ausgiebig der Einfluss von Probenwachstum und -präparation untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Substratwahl entscheidend ist für die aufwachsende Kristallstruktur des In_2O_3 . So bilden sich auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Substraten in dem aufwachsenden texturierten $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Rotationsdomänen aus. Diese treten nicht beim Wachstum auf YSZ(111) Substraten auf. Unabhängig vom Substrat und der gewählten Wachstumsmethode (PAMBE und MOCVD) wurden glatte Schichten (Oberflächenrauhigkeit $\leq 1,2 \text{ nm}$) abgeschieden. Die elektronischen Oberflächeneigenschaften der untersuchten Proben im Initialzustand sind vergleichbar. So weisen alle Proben einen SEAL und eine leichte Oberflächenabwärtsbandverbiegung von ca. $0,4 \text{ eV}$ auf.

Das Tempern der Schichten in Vakuum führt zu einer Desorption der nach dem Wachstum durch den Transport an Luft angelagerten Oberflächenadsorbate. Während bei den Schichten auf YSZ durch die Wärmebehandlung Defekte entstehen, die zusätzliche besetzte Zustände in der Bandlücke erzeugen, werden die elektronischen Oberflächeneigenschaften der In_2O_3 Schichten auf Al_2O_3 durch das Tempern kaum verändert. Ein RTA in Sauerstoff führt zur Absättigung von Sauerstofffehlstellen im Volumen und damit zu einer Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit.

Weiterhin wurde der Einfluss einer Akzeptordotierung von In_2O_3 mit Mg und Ni untersucht. Die Akzeptordotierung führt zu einer Erhöhung des Schichtwiderstands. Dafür ist ein zusätzliches Ausheilen der Schichten in Sauerstoff nötig, um Donatoren, die die Dotierung kompensieren, abzusättigen. Obwohl die Dotierung eher ein Volumeneffekt ist, wird bei erhöhten Dotierungsgehalt auch eine Reduktion des SEALs beobachtet.

Sowohl für (111) als auch für (001)-orientiertes In_2O_3 wird ein SEAL beobachtet, auch die weiteren elektronischen Oberflächeneigenschaften sind für beide Proben vergleichbar. Abhängig von der Kristallstruktur verändern sich die Verhältnisse der Valenzbandstrukturen zueinander.

Die in diesem Kapitel gemachten Beobachtungen sind die Basis für die Auswahl geeigneter Proben für die folgenden Gaswechselwirkungsreaktionen.

5 Ergebnisse: Gaswechselwirkungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde eingehend der Einfluss von Substrat, Oberflächenorientierung, Wachstumsmethode und Dotierung diskutiert. Wie eingangs erklärt, liegt eine mögliche Anwendung von In_2O_3 in der Halbleitersensorik. Um ein fundamentales Verständnis über die Wechselwirkungsmechanismen dieser Sensoren zu schaffen, wurden gezielte Gaswechselwirkungsexperimente mit adsorbatfreien In_2O_3 Oberflächen durchgeführt. Das breite Feld unterschiedlich gewachsener und präparierter Proben, vorgestellt im vorangegangenen Kapitel, wurde eingeschränkt. So wurde für die Sauerstoffplasmabehandlung vergleichend einkristalline und texturierte In_2O_3 Schichten untersucht, sowie undotierte und Mg-dotierte bzw. mittels PAMBE und MOCVD gewachsene Schichten. Die Gaswechselwirkungen mit diskreten Gasen wurden nur mit undotiertem, texturiertem, mittels PAMBE gewachsenem $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ durchgeführt.

5.1 Sauerstoffplasma

Ein Sauerstoffplasma besteht aus verschiedenen reaktiven Sauerstoffspezies (vgl. Kapitel 3.4.1), unter anderem auch Ozon. Im Hinblick auf die Anwendung von In_2O_3 ist zu erwarten, dass ein Sauerstoffplasma einen ähnlichen Effekt auf die elektronischen Eigenschaften hat wie oxidierende Gase. Aufgrund der höheren Reaktivität des Plasmas ist jedoch davon auszugehen, dass die beobachteten Effekte stärker sind, als bei einer Wechselwirkung mit beispielsweise Ozon. So wurde bereits gezeigt, dass ein Sauerstoffplasma zur vollständigen Verarmung der Oberflächenelektronen von In_2O_3 führt [56].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Sauerstoffplasmen genutzt: ein ex situ ICP und ein in situ DBD Plasma (siehe Kapitel 3.4.1). Es wurde beobachtet, dass alle Effekte der Sauerstoffplasmabehandlung durch das Tempern in Vakuum vollständig reversibel sind. Dies wurde genutzt, um mehrere Messserien mit einer Probe durchführen zu können. Alle hier gezeigten Proben wurden sowohl direkt nach dem Einschleusen in das UHV System, also ohne vorherige Desorption der Oberflächenadsorbate durch Tempern in Vakuum, mit einem DBD Sauerstoffplasma behandelt, als auch nach dem Tempern in Vakuum.

Zunächst soll auf die Änderung der chemischen Eigenschaften durch eine Sauerstoffplasmabehandlung eingegangen werden. Da für eine genaue Auswertung der Adsorbate an der Oberfläche durch eine Plasmabehandlung zusätzliche Adsorbate durch den Transport an Luft störend sind, sind die im nächsten Abschnitt gezeigten Ergebnisse ausschließlich nach der in

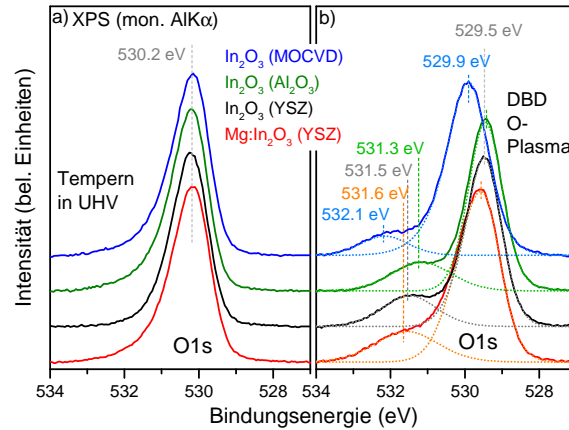


Abb. 5.1: XPS (mon. Al K α) O1s Kernniveaustand von In₂O₃(111) nach Tempern in Vakuum und einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung. Dargestellt sind eine texturierte, UID, MOCVD gewachsene Schicht (blau), eine texturierte, UID, PAMBE gewachsene Schicht (grün), eine einkristalline, UID, PAMBE gewachsene Schicht (schwarz) und eine einkristalline, Mg-dotierte, PAMBE gewachsene Schicht (rot). Abbildung nach [70].

situ DBD Behandlung entstanden. Auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften soll erst später eingegangen werden.

In Abb. 5.1 sind die O1s Kernniveauspektren für unterschiedlich gewachsene Proben jeweils nach dem Tempern in Vakuum und einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung gezeigt. Unterschieden werden im Folgenden vier verschiedene Proben:

- UID, texturiertes, MOCVD In₂O₃(111), Al₂O₃(0001) Substrat
- UID, texturiertes, PAMBE In₂O₃(111), Al₂O₃(0001) Substrat
- UID, einkristallines, PAMBE In₂O₃(111), YSZ(111) Substrat
- Mg-dotiertes (10^{20} cm^{-3}), einkristallines, PAMBE In₂O₃(111), YSZ(111) Substrat

Verglichen mit der Oberfläche nach dem Tempern in Vakuum wird eine zusätzliche Sauerstoffkomponente bei ca. 2 eV höherer Bindungsenergie detektiert. Dies zeigt, dass der durch die Plasmabehandlung angebotene Sauerstoff nicht mit in das In₂O₃ Gitter eingebaut wird, sondern in einer anderen chemischen Umgebung adsorbiert wird. Denkbar wären dabei freie Indiumbindungen an der Oberfläche oder Zwischengitterpositionen. Um zu klären, in wie weit die angelagerten Teilchen auch in die In₂O₃ Schichten eindringen, wurden winkelabhängige XPS Untersuchungen an der texturierten, UID In₂O₃(111) mittels PAMBE gewachsenen Probe durchgeführt.

Zusätzlich zu der in situ DBD Plasmabehandlung wurde an einem Stück der gleichen texturierten, PAMBE In₂O₃ Probe eine ex situ ICP Behandlung durchgeführt und die Probe anschließend mit winkelabhängiger XPS charakterisiert. Um die bereits angesprochenen

störenden Adsorbate durch den Transport an Luft zu vermeiden, wurde die ICP Behandlung nicht, wie bei die anderen Proben, am Paul-Drude-Institut in Berlin nach dem Wachstum der Schichten durchgeführt. Stattdessen wurde eine Sauerstoffplasmabehandlung an einem vergleichbaren System an der TU Ilmenau durchgeführt (Oxford Plasmalab 100), die Parameter der ICP Behandlung wurden gleich den Parametern der Berliner ICP Behandlung gewählt. So konnte die Zeit nach der Sauerstoffplasmabehandlung bis zum Einschleusen in das UHV System zu Charakterisierung minimiert werden und die Probe wurde nur wenige Minuten Luft ausgesetzt.

In Abb. 5.2 ist das O1s Kernniveauspektrum nach der in situ DBD Behandlung in Abhängigkeit vom Austrittswinkel Θ der Elektronen gezeigt. Prinzipiell nimmt die Informationstiefe mit dem Faktor $\cos(\Theta)$ ab, je kleiner die Informationstiefe, umso größer ist die Oberflächensensitivität. Abb. 5.2 zeigt, dass die Sauerstoffadsorbatkomponente mit steigender Oberflächensensitivität zunimmt. Das Verhältnis von Sauerstoffadsorbat- und Volumenkomponente ist im zweiten Teil der Graphik in Abhängigkeit des Austrittswinkels für die in situ DBD und ex situ ICP Behandlung dargestellt. Dafür wurden die gemessenen Signale mit Gauß-Lorentz-Profilen angepasst (Abb. 5.2, links) und die Flächenverhältnisse dargestellt. Vergleichend zeigen die Isolinien den theoretischen Verlauf für unterschiedliche Bedeckungen in Monolagen (ML) der Oberfläche. Die Berechnungen von Marcel Himmerlich (TU Ilmenau)

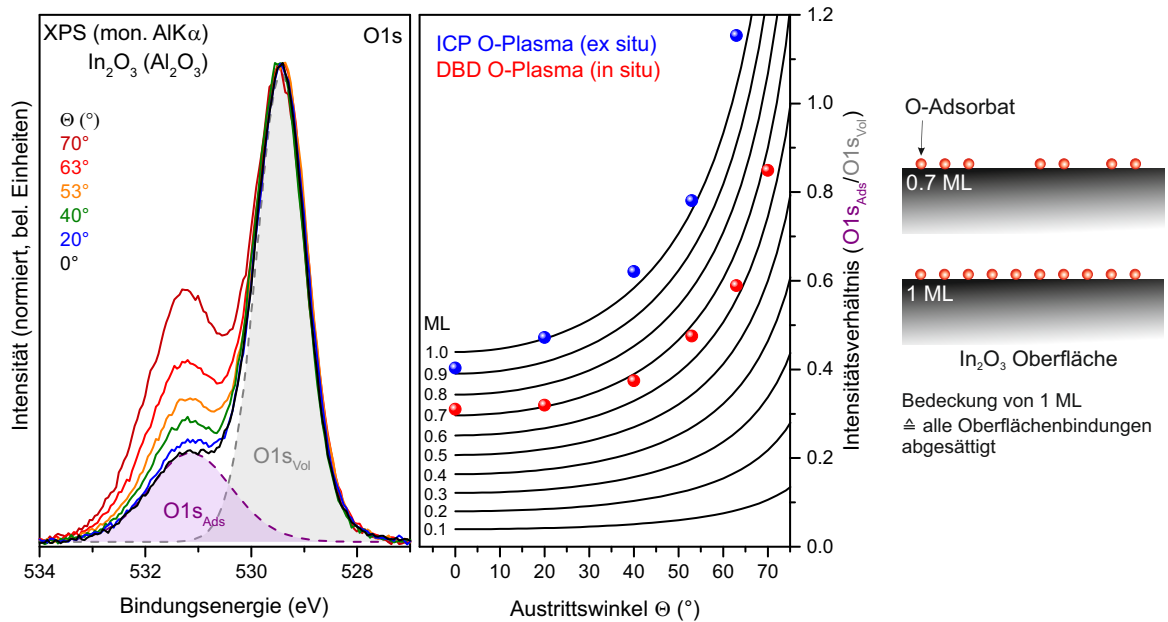


Abb. 5.2: Links: Winkelabhängige XPS Messungen (Variation des Austrittswinkels der Elektronen von 0° bis 70°) des O1s Kernniveauszustands nach einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung von undotiertem, texturiertem In_2O_3 gewachsen mittels PAMBE. Mitte: Vergleich des experimentell ermittelten Flächenverhältnisses von Sauerstoffadsorbat- (O1s_{Ads}) und Volumenkomponente (O1s_{Vol}) mit theoretischen Berechnungen auf Basis eines Zwei-Schichten-Modells. Abbildung nach [70]. Rechts: schematische Darstellung unterschiedlicher Adsorbatbedeckungen der In_2O_3 Oberfläche.

setzen eine glatte Oberfläche voraus. Diese Annahme kann getroffen werden, da die AFM Messungen an den Schichten eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit zeigen ($0,5\text{ nm}$ für die einkristallinen PAMBE-gewachsenen Schichten und die MOCVD Schichten sowie $1,2\text{ nm}$ für die texturierten PAMBE-gewachsenen Schichten [84, 87]). Das zugrunde gelegte zwei-Schicht Modell ist analog zu dem in Ref. [123] beschriebenem Modell für Adsorbate auf InN Schichten. In diesem Modell entspricht eine Monolage einer effektiven Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff von $1,8 \times 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$. Eine genauere Beschreibung der Berechnung findet sich im Anhang B.

Im Vergleich mit den theoretischen Verläufen fällt auf, dass beide Plasmabehandlungen gut mit den Isolinien korrelieren. Die DBD Behandlung erreicht dabei eine Bedeckung der Oberfläche von ca. $0,7\text{ ML}$, während durch die ICP Behandlung eine höhere Oberflächenbedeckung von ca. 1 ML erreicht wird. Die Theorierechnungen beziehen sich auf eine reine Oberflächenadsorption, ohne Diffusion der Adsorbate in die Schicht. Sollte Sauerstoff auch in die Schichten eindringen, so würde sich dies in einem flacheren Anstieg der Sauerstoffadsorbatkomponente mit steigendem Austrittswinkel der Elektronen äußern. Bei einer ideal homogenen, adsorbatfreien Oberfläche sollte sich keine Winkelabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten ergeben, da unabhängig von der Informationstiefe die gleiche chemische Zusammensetzung detektiert werden würde. Unter der Annahme, dass der Sauerstoff mit in die Schicht eingebaut wird, würde die chemische Zusammensetzung von Oberfläche und oberflächennahem Volumen angenähert und die Winkelabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden O1s Komponenten reduziert.

Die Messungen zeigen damit, dass nicht von einer Penetration der Sauerstoffadsorbate in die In_2O_3 Schichten auszugehen ist und die Sauerstoffplasmabehandlung damit ausschließlich die Oberfläche modifiziert. Diese Beobachtung wird limitiert durch die Sensitivität der experimentellen Methode. Die Nachweisempfindlichkeit für XPS liegt bei ca. $0,1\text{ at.}\%$. Die Diffusion relativ geringer Sauerstoffkonzentrationen in die Schicht und die daraus resultierende Besetzung von Sauerstoffvakanz im Volumen bzw. von Zwischengitterplätzen kann nicht ausgeschlossen werden.

Die hier untersuchte (111) Oberfläche ist die stabilste Orientierung des In_2O_3 , daher kann davon ausgegangen werden, dass der reaktive Sauerstoff an freie Oberflächenbindungen angelagert wird, ohne die Oberflächenstruktur signifikant zu ändern [49]. Bei $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ wäre die Bildung einer Peroxidphase unter hohem Sauerstoffpartialdruck möglich [49, 154].

In Abb. 5.1 und 5.3 sind die O1s Kernniveau- und Valenzbandspektren für die vier unterschiedlich gewachsene Proben jeweils nach dem Tempern in Vakuum und einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung gezeigt.

Nach dem Tempern in Vakuum weist keine der Proben eine zusätzliche Adsorbatkomponente auf und die Bindungsenergie aller O1s Volumenzustände liegt bei $530,2\text{ eV}$. Nach der Plasmabehandlung schieben alle Kernniveaus zu niedriger Bindungsenergie, wobei die Absolut-

werte stark von der Probe abhängig sind. Für die mittels PAMBE gewachsenen Proben ergibt sich eine nahezu gleiche Verschiebung um $0,7\text{ eV}$ auf ca. $529,5\text{ eV}$. Bei der mittels MOCVD gewachsene In_2O_3 Probe schiebt das O1s Niveau deutlich geringer um ca. $0,3\text{ eV}$ auf $529,9\text{ eV}$. Die gleiche Verschiebung ist ebenfalls im Valenzbandspektrum der 4 Proben zu erkennen. Die Verschiebung der Kernniveau- und Valenzbandzustände indiziert eine Veränderung der Oberflächenbandverbiegung. Es ist nicht zu erwarten, dass die Plasmabehandlung die Bandlage im Volumen verändert [56].

Die Emission aufgrund der SEAL Elektronen nahe der Fermienergie in Abb. 5.3 ist nach einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung bei allen vier Proben vollständig verschwunden, der SEAL ist demnach verarmt. Dies zeigt, dass die freien Oberflächenelektronen durch die Sauerstoffadsorbate gebunden werden. Folglich ändert sich die Bandverbiegung. Ohne eine SEAL Emission ist vom Flachbandfall oder Aufwärtsbandverbiegung auszugehen, wie die Theorierechnungen in Kapitel 4.2.1 zeigen. Die Verarmung des SEALs durch eine Sauerstoffplasmabehandlung konnte auch mittels elektrochemischer Kapazitäts-Spannungsspektroskopie (ECV, eng. electrochemical capacitance-voltage) nachgewiesen werden (vgl. Anhang C).

Mit den bereits durchgeführten Berechnungen zur Bandverbiegung ergibt sich für den Ausgangszustand (in Vakuum getempert) eine Abwärtsbandverbiegung von ca. $0,2\text{ eV}$ bis $0,6\text{ eV}$. Abhängig von der Ausgangslage indiziert die Verschiebung der Kernniveaus und des VBs eine Reduktion der Abwärtsbandverbiegung durch die Sauerstoffplasmabehandlung bzw. eine Änderung zur Aufwärtsbandverbiegung. Da der SEAL bei allen Proben nicht mehr gemessen werden konnte, muss auch im Fall der geringsten Änderung der Bandverbiegung ($0,3\text{ eV}$, MOCVD gewachsenes In_2O_3) bereits nahezu der Flachbandfall eingestellt sein. Dies

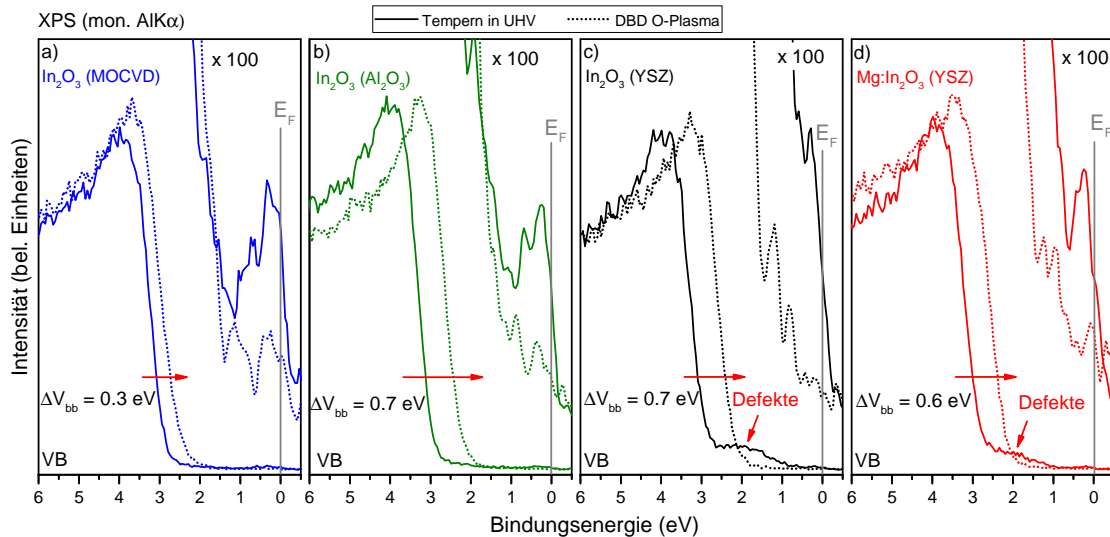


Abb. 5.3: XPS (mon. Al $K\alpha$) Valenzbandmaximum mit geglätteter SEAL Emission von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ nach Tempern in Vakuum und einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung. Dargestellt sind die gleichen vier Proben wie in Abb. 5.1. Abbildung nach [70].

bedeutet, dass die berechnete Abwärtsbandverbiegung im Initialzustand zwischen $0,2\text{ eV}$ und $0,4\text{ eV}$ liegen muss.

Für die mittels PAMBE gewachsenen, undotierten Schichten ergibt sich damit eine Aufwärtsbandverbiegung von ca. $0,4\text{ eV} - 0,5\text{ eV}$. Die Mg-dotierte Probe weist eine leicht geringere Verschiebung auf. Bei dieser Probe wurde auch im Initialzustand eine geringere Abwärtsbandverbiegung von ca. $0,2\text{ eV} - 0,1\text{ eV}$ beobachtet, wodurch nach der Plasmabehandlung wieder eine Aufwärtsbandverbiegung von $0,4\text{ eV} - 0,5\text{ eV}$ erreicht wird. Die Bänder der MOCVD Probe sind im Ausgangszustand ebenfalls um ca. $0,3\text{ eV} - 0,2\text{ eV}$ nach unten verbogen, die geringere Verschiebung der Kernniveaus im XPS Spektrum zeigen aber, dass die Veränderung der Bandverbiegung bei dieser Probe geringer ist. Nach der DBD Plasmabehandlung wird maximal eine leichte Aufwärtsbandverbiegung von ca. $0,1\text{ eV}$ erreicht.

Im Vergleich dazu wurden nach einer ICP Sauerstoffplasmabehandlung für alle vier Proben eine Verschiebung der Kernniveaus und des Valenzbandes um bis zu $0,9\text{ eV}$ beobachtet. In Abb. 5.4 sind exemplarisch die O1s Kernniveau- und Valenzbandspektren vor und nach der ICP Sauerstoffplasmabehandlung der UID, einkristallinen PAMBE In_2O_3 Probe und der UID, texturierten MOCVD Probe dargestellt. Bei allen untersuchten Proben wurde der SEAL vollständig verarmt. Obwohl die DBD Sauerstoffplasmabehandlung bei der MOCVD gewachsenen Probe einen signifikant geringeren Effekt auf die Oberflächenbandverbiegung des In_2O_3 hat, ist die Änderung der Bandverbiegung durch eine ICP Behandlung nahezu gleich der mittels PAMBE gewachsenen Proben.

In den Valenzbandspektren der beiden einkristallinen, auf YSZ Substraten gewachsenen Proben sind nach dem Tempern in Vakuum Defektzustände in der Bandlücke erkennbar. Diese äußern sich in Abb. 5.3 c) und d) in der erhöhten Emission am Fuße des Valenzbandmaximums. Bei den beiden texturierten, auf Al_2O_3 gewachsenen Schichten (a) und b)) sind diese Defekte nicht bzw. deutlich abgeschwächt erkennbar. Diese thermisch induzierten Ober-

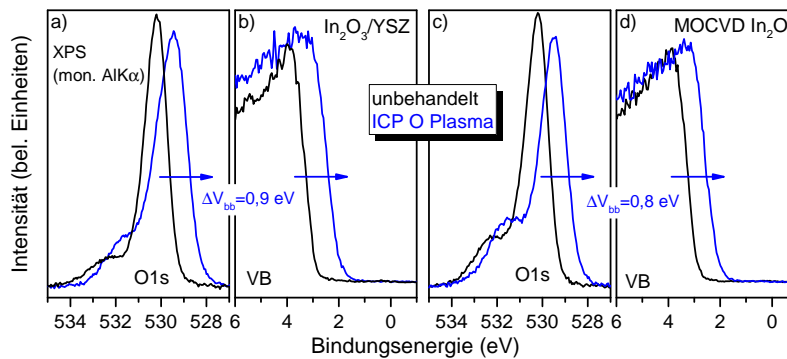


Abb. 5.4: XPS(mon. Al $K\alpha$) O1s und VBM Spektrum vor und nach einer ex situ ICP Sauerstoffplasmabehandlung. Dargestellt sind in a) und b) die Daten der einkristallinen, UID In_2O_3 Probe gewachsen mittels PAMBE und in c) und d) UID, texturiertes In_2O_3 mittels MOCVD abgeschieden.

flächendefekte (hauptsächlich Sauerstoffvakancen [103, 155]) werden durch die Desorption von Sauerstoff aus dem In_2O_3 Kristallgitter hervorgerufen. Nach der Sauerstoffplasmabehandlung verschwindet die Emission durch die Defektzustände im XPS Valenzbandspektrum. Der adsorbierte reaktive Sauerstoff sättigt die Defektzustände ab.

Ergänzende UPS Messungen zeigen, dass die Austrittsarbeit durch die Sauerstoffplasmabehandlung von den $4,2\text{ eV}$ der vakuumgetemperten Oberfläche auf ca. $(5,0 \pm 0,3)\text{ eV}$ angehoben wird. Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ kann zwei Ursachen haben: die Veränderung der Oberflächenbandverbiegung ΔV_{bb} sowie die Bildung eines Oberflächendipols $\Delta\Phi_{dip}$ (vgl. Kapitel 2.3.2). Die Änderung der Austrittsarbeit kann wie folgt berechnet werden:

$$\Delta\Phi = \Delta V_{bb} + \Delta\Phi_{dip} \quad (5.1)$$

Die Änderung der Oberflächenbandverbiegung wurde bereits durch die Verschiebung der Kernniveaus und des Valenzbandmaximums mit ca. $0,7\text{ eV}$ (UID, PAMBE) bzw. $0,3\text{ eV}$ (UID, MOCVD) bestimmt. Da die gemessene Änderung der Austrittsarbeit größer ist als die Änderung der Oberflächenbandverbiegung, muss zusätzlich ein Oberflächendipol gebildet worden sein. Dieser Dipol entsteht durch die Anlagerung negativ geladener Sauerstoffadsorbate, die eine zusätzliche Barriere für die austretenden Elektronen darstellen.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der MOCVD Proben im Vergleich zu den mittels PAMBE abgeschiedenen In_2O_3 Schichten konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Eine mögliche Ursache könnten Prekursorreste (z.B. Wasser) in den MOCVD gewachsenen Schichten sein, die durch die DBD Plasmabehandlung nicht rückstandsfrei entfernt werden. Die deutlich energiereichere ICP Behandlung reicht jedoch aus, um auch Rückstände im Volumen zu desorbieren. Kohlenstoff- oder wasserstoffhaltige Prekursoren könnten reaktiven Sauerstoff aus dem Plasma binden, der folglich nicht mit der In_2O_3 Oberfläche reagieren kann.

Ein sehr deutlicher Zusammenhang konnte zwischen der Sauerstoffadsorbatbedeckung und

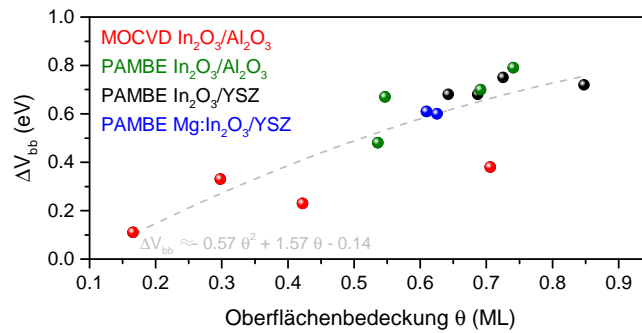


Abb. 5.5: Einfluss der Sauerstoff Oberflächenbedeckung (ML) auf die Änderung der Bandverbiegung (ΔV_{bb}) von In_2O_3 nach einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung nach [70].

der Änderung der Bandverbiegung für die unterschiedlichen Proben beobachtet werden. In Abb. 5.5 ist die Änderung der Oberflächenbandverbiegung als Funktion der ermittelten Oberflächenbedeckung mit Sauerstoffadsorbaten nach einer in situ DBD Plasmabehandlung dargestellt. Die Oberflächenbedeckung wurde dabei aus dem Verhältnis der O1s Adsorbatkomponente zur O1s Volumenkomponente im XPS Spektrum ermittelt. In der Abbildung zeigt sich, dass mit steigender Sauerstoffbedeckung die Änderung der Bandverbiegung zunimmt. Die mittels MOCVD gewachsenen In_2O_3 Schichten weisen alle eine etwas geringere Adsorbatbedeckung auf bei gleichzeitig geringerer Änderung der Bandverbiegung, als die vergleichbaren, mittels PAMBE gewachsenen Schichten. Die Anbindung von mehr reaktiven Sauerstoff aus dem Plasma an die In_2O_3 Oberfläche führt zu einer stärkeren Aufwärtsbandverbiegung an der Oberfläche. Die über die Wahl des Substrat eingestellte Kristallinität der Schichten bzw. das Dotieren mit Mg hat keinen nennenswerten Einfluss auf die durch das Sauerstoffplasma induzierte Änderung der Oberflächenbandverbiegung.

Um die Art der anbinden Oberflächenadsorbate nach der Sauerstoffplasmabehandlung noch weiter zu charakterisieren, wurden UPS Messungen des Valenzbands durchgeführt. In Abb. 5.6 ist das UPS Valenzband der UID, einkristallinen PAMBE In_2O_3 Probe nach dem Tempern in Vakuum und der anschließenden DBD Plasmabehandlung dargestellt. Gezeigt sind jeweils die mit He II und He I Anregungsstrahlung entstandenen Spektren. Die Bindungsenergie des Valenzbandes nach der Plasmabehandlung ist um die beobachtete Bandverbiegung verschoben,

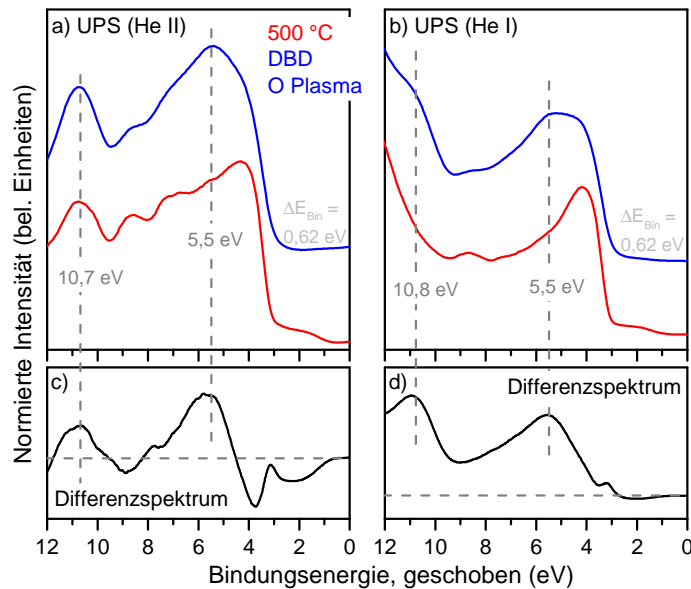


Abb. 5.6: UPS (He II und He I) Valenzbandspektren von vakuumgetemperten UID, einkristallinem In_2O_3 vor und nach einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung. Die Energieskala der In_2O_3 Proben nach der Gaswechselwirkung wurden um die beobachtete Bandverbiegung verschoben, um eine bessere Vergleichbarkeit der UPS-Valenzbandstrukturen zu erreichen. c) und d) zeigen das Differenzspektrum der He II bzw. He I Messung.

um eine bessere Vergleichbarkeit der Spektren zu erreichen. Abb. c) und d) zeigen Differenzspektren. Dabei wurde die Intensität normiert, die Änderung der Bandverbiegung korrigiert und das Spektrum der getemperten Probe von dem der plasmabehandelten Probe abgezogen.

Sowohl im He II, als auch im He I Spektrum und den jeweiligen Differenzspektren ist ein Zuwachs bei $10,7\text{ eV}$ ($10,8\text{ eV}$) und $5,5\text{ eV}$ nach der DBD Behandlung zu beobachten. Die Signatur bei $5,5\text{ eV}$ wird in der Literatur dem O2p Zustand der Oberflächenadsorbate zugeordnet [156]. Die Änderung der Austrittsarbeit, bzw. des Oberflächendipols, lässt auf negative Oberflächenadsorbate schließen. Ausgehend von dem beobachteten Zuwachs an Sauerstoff, scheinen hauptsächlich negativ geladene Sauerstoffionen an die In_2O_3 Oberfläche zu adsorbieren. Am wahrscheinlichsten sind dabei O^- und O^{2-} .

5.2 Wechselwirkung mit Sauerstoff

Die In_2O_3 Schichten dienen der Detektion von Ozon oder anderen oxidierenden Gasen wie Stickoxiden. Da aufgrund des apparativen Aufbaus bei einer Ozonwechselwirkung hauptsächlich Sauerstoff angeboten wird (Kapitel 3.4.3), soll zunächst der Einfluss von reinem Sauerstoff auf die Oberfläche kurz diskutiert werden, um im nachfolgenden Kapitel den Einfluss vom zusätzlich angebotenen Ozon herausarbeiten zu können. Weiterhin ist im Hinblick auf die Anwendung als Gassensor der Einfluss von Luftsauerstoff interessant. Um das Parameterfeld sinnvoll einzuschränken, wurden bei den im Folgenden diskutierten Gaswechselwirkungsexperimenten nur die UID, texturierten, mittels PAMBE gewachsenen In_2O_3 Schichten untersucht.

In Abb. 5.7 sind die O1s und $\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveaus sowie das Valenzbandmaximum mit SEAL Emission, ermittelt mit XPS (mon. Al $K\alpha$), dargestellt. Dabei wird texturiertes, UID $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ nach Tempern in Vakuum bei 500°C (mit vorheriger DBD Sauerstoffplasmabehandlung zur Desorption des Kohlenstoffs) verglichen mit der gleichen Probe, die zusätzlich 10 min reinem Sauerstoff ausgesetzt war. Die Behandlungsparameter sind in Kapitel 3.4 beschrieben. Im O1s Spektrum entsteht durch die Anlagerung von Sauerstoff an die In_2O_3 Oberfläche neben der Hauptkomponente bei $530,2\text{ eV}$ (hervorgerufen durch Gittersauerstoff) eine Schulter bei ca. 532 eV aufgrund von sauerstoffhaltigen Oberflächenadsorbaten. Es wurde beobachtet, dass der Sauerstoffpeak leicht asymmetrisch ist und daher nicht mit einem einfachen Gauß-Lorentz-Fit nachgebildet werden kann. Daher wurde zur Quantifizierung des Adsorbatgehaltes der O1s Peak nach dem Tempern in Vakuum mit der Software CasaXPS einem asymmetrischem Profil angepasst (Linienprofil LA)¹. Unter der Annahme, dass die Oberfläche nach dem Tempern adsorbatfrei ist und die Peakasymmetrie nicht durch die Anlagerung geringer Adsorbatmengen beeinflusst wird, wurde der O1s Peak nach der Sauerstoffbehandlung mit den gleichen Asymmetriefaktoren angepasst. Die Abweichung an der linken

¹Casa Software Ltd „CasaXPS Manual 2.3.15 Rev 1.2“ 2009

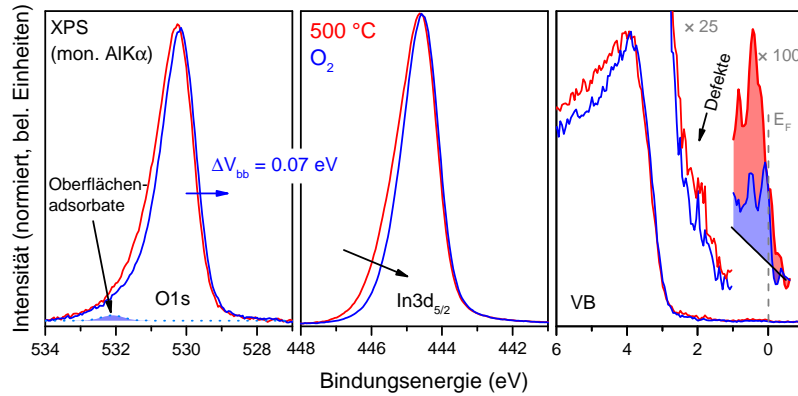


Abb. 5.7: XPS (mon. AlK α) Kernniveaus und Valenzbandmaximum mit SEAL und Defektzuständen einer durch Vakuumtempern gereinigten In₂O₃(111) Oberfläche vor und nach der Sauerstoffwechselwirkung.

Flanke wurde durch einen Gauß-Lorentz-Fit ausgeglichen, der den Oberflächenadsorbaten zugeschrieben wird. Analog zu dieser Auswertung wurde auch bei den folgenden Gaswechselwirkungen die Fläche der Sauerstoff-Adsorbatkomponente bestimmt. Dabei wurde jeweils die Asymmetriefaktoren des O1s Kernniveaus des vorherigen Temperschritts zum Anpassen verwendet. Der quantitative Adsorbatgehalt nach einer Sauerstoffbehandlung wird in den folgenden Kapiteln im Vergleich zu Ozon- und Wasserbehandlung diskutiert.

Weiterhin verursacht die Adsorption von Sauerstoff einen Rückgang der beobachteten SEAL Emission im Valenzbandspektrum (Abb. 5.7). Sauerstoff, mit einer hohen Elektronegativität, bindet bei der Adsorption an die In₂O₃ Oberfläche Elektronen aus dem SEAL, wodurch die OberflächenElektronenkonzentration reduziert wird. Die Reduktion des SEALs führt zu einer Verringerung der Abwärtsbandverbiegung von VB und LB. Dies ist im Spektrum durch eine leichte Verschiebung der Kernniveaus um ca. 0,07 eV zum Fermi-niveau durch die Sauerstoffbehandlung zu beobachten. Weiterhin wird eine Reduktion der Peakbreite beobachtet (besonders gut sichtbar im In3d_{5/2} Spektrum). Bereits in Kapitel 4.1.3 wurden die Effekte diskutiert, die zu einer Verbreiterung der Peaks führen: Plasmonenstreuung der emittierten Photoelektronen sowie die Oberflächenbandverbiegung. Die Anbindung von Sauerstoff reduziert den SEAL und damit auch die streuenden Plasmonen sowie die Abwärtsbandverbiegung. Dies erzeugt eine Abnahme der Peakbreite.

Abschließend ist noch zu bemerken, dass Sauerstoff die durch Vakuum erzeugten Defektzustände in der Bandlücke absättigt, ähnlich wie dies bereits durch eine Sauerstoffplasmabehandlung beobachtet wurde.

Auf die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit sowie die Änderung der elektronischen Zustände im UPS Valenzband durch die Anlagerung von Sauerstoff soll ausschließlich vergleichend mit Ozon- und Wasserwechselwirkung in den nächsten Kapiteln eingegangen werden.

5.3 Wechselwirkung mit Ozon

Aufgrund der Anwendung als Ozonsensor, soll nun der Einfluss von Ozon auf die $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Oberfläche ausgiebig diskutiert werden. Analog zur Sauerstoffwechselwirkung wird auch in diesem Kapitel ausschließlich texturiertes, UID, mit PAMBE gewachsenes $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ auf Al_2O_3 Substraten untersucht. Für die Anwendung als Gassensor werden üblicherweise polykristalline Schichten hoher Oberflächenrauigkeit oder -porosität verwendet [145, 146], da ein größeres Oberfläche zu Volumenverhältnis, sowie defektreiche Oberflächen mit Korngrenzen mehr Bindungsplätze für Adsorbate bieten. Daher wird erwartet, dass die Effekte durch eine Gaswechselwirkung bei polykristallinen Proben stärker ausgeprägt wären, als bei den untersuchten texturierten Proben [40].

In Abb. 5.8 sind die XPS (mon. Al $K\alpha$) $\text{O}1s$ und $\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveaus sowie das Valenzbandmaximum (mit Defektzuständen und SEAL Emission) der untersuchten texturierten In_2O_3 Oberfläche vor und nach einer Ozonwechselwirkung dargestellt. In dieser Abbildung sind tendenziell die gleichen Effekte wie in Abb. 5.7 nach einer Sauerstoffbehandlung zu erkennen. Durch die zusätzlich ca. 0,3 % Ozon in der Sauerstoffatmosphäre während der 10 min Behandlung, wird jedoch ein stärkerer Effekt erzeugt. Deutlich mehr sauerstoffhaltige Adsorbate werden während der Ozonbehandlung an die Oberfläche angelagert. Die Fläche des Adsorbatpeaks $\text{O}1s_{\text{Ads}}$ (bestimmt wie in Kapitel 5.2 beschrieben) bezogen auf die Fläche der Signatur durch den Sauerstoff im In_2O_3 Kristallgitter $\text{O}1s_{\text{Vol}}$ ergibt nach der Ozonbehandlung ca. 2,2 %, das sind mehr als doppelt so viele Adsorbate wie nach einer reinen Sauerstoffadsorption ($\text{O}1s_{\text{Ads}}/\text{O}1s_{\text{Vol}} \approx 1 \%$). Dadurch, dass mehr Sauerstoff an die Oberfläche angelagert wird, werden auch mehr Elektronen aus dem SEAL durch den adsorbierten Sauerstoff gebunden. Dies wird in einem stärkeren Rückgang der SEAL Emission nahe der Fermienergie im VB beobachtet. Um eine vergleichbare, quantitative Größe zu schaffen, wurde die Fläche der SEAL Emission nach der Ozonbehandlung (in Abb. 5.8 grün markiert) auf die Fläche der SEAL Emission der vakuumgetemperten Oberfläche vor der Gaswechselwirkung bezogen (rote Fläche). Der Quotient wird im folgenden als „relative SEAL Fläche“ bezeichnet. Damit berechnet sich für die In_2O_3 Oberfläche nach der Ozonwechselwirkung eine relative SEAL Fläche von ca. 20 %, während nach der Sauerstoffwechselwirkung mit ca. 35 % noch fast doppelt so viel SEAL Signal gemessen wurde. Konsequenterweise ist auch die beobachtete Änderung der Bandverbiegung nach der Ozonadsorption deutlich stärker mit $\Delta V_{bb} \approx 0,12 \text{ eV}$ als nach der Sauerstoffwechselwirkung ($\Delta V_{bb} \approx 0,07 \text{ eV}$). Auch die bereits nach Sauerstoffadsorption beobachtete Verschmälerung der XPS Signaturen durch die Reduktion des SEALs (und damit der Oberflächenbandverbiegung bzw. streuender Plasmonen) ist nach einer Ozonwechselwirkung stärker ausgeprägt. Im Vergleich werden auch die durch das Tempern in Vakuum erzeugten Defektzustände in der Bandlücke durch die Adsorption von Ozon stärker abgesättigt, als dies nach dem Sauerstoffangebot der Fall war.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, das Ozon und Sauerstoff einen sehr ähnlichen Ef-

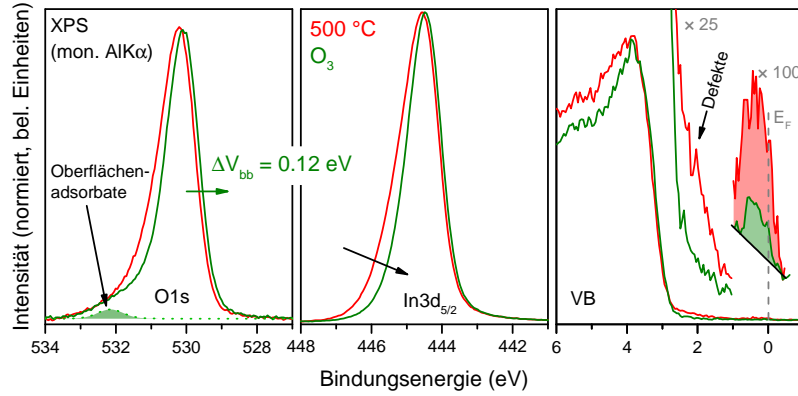


Abb. 5.8: XPS (mon. AlK α) Kernniveaus und Valenzbandmaximum mit SEAL und Defektzuständen einer durch Vakuumtempern gereinigten In₂O₃(111) Oberfläche vor und nach der Ozonwechselwirkung.

fekt auf die elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften haben. Der Einfluss von Ozon ist dabei deutlich stärker ausgeprägt, obwohl die Ozonexperimente in Sauerstoffatmosphäre mit nur 0,2 % bis 0,4 % Ozongehalt durchgeführt wurden. Das zeigt, dass das reaktive Ozon die beobachteten starken Effekte hervorruft und diese nicht alleine durch Sauerstoff verursacht werden.

Ozonsensoren werten die Änderung des Schichtwiderstands (bzw. der Schichtleitfähigkeit) während der Gaswechselwirkung aus [27, 157–160]. Um die mittels XPS untersuchten elektronischen Oberflächeneigenschaften mit den Sensoreigenschaften von In₂O₃ direkt zu korrelieren, wurde während der Gaswechselwirkung in situ die Änderung der Schichtleitfähigkeit gemessen. Um systematische Fehler des Messaufbaus zu umgehen, wurde eine relative Größe berechnet:

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{G - G_0}{G_0} \quad (5.2)$$

In dieser Gleichung ist G_0 der Leitwert der Probe zu Beginn der Messung und G der zeitabhängig gemessene Leitwert. Vor der Gaswechselwirkung wurde die In₂O₃ Probe in Vakuum getempert. In Abb. 5.9 a) ist die relative Änderung des Leitwerts in Abhängigkeit der Probenbehandlung aufgetragen. Die Reaktion der Probe erfolgt binnen weniger Sekunden auf die veränderten Umgebungsbedingungen. Sauerstoff führt zu einer Reduktion der Leitfähigkeit um ca. 3 %, das zusätzliche Einschalten der ozonbildenden UV Lampe (ohne Beleuchtung der Probe) führt zu einer weiteren Reduktion um insgesamt fast 10 %. Auch wenn die erste Reaktion sehr rasch erfolgt, so ist die Änderung des Leitwerts auch nach 10 min Gaswechselwirkung noch nicht vollständig stabil. Da die Änderung der Leitfähigkeit mit zunehmender Dauer des Gasangebots aber deutlich abnimmt, kann nach 10 min von einer gesättigten Oberfläche ausgegangen werden. Der langsame weitere Abfall der elektrischen

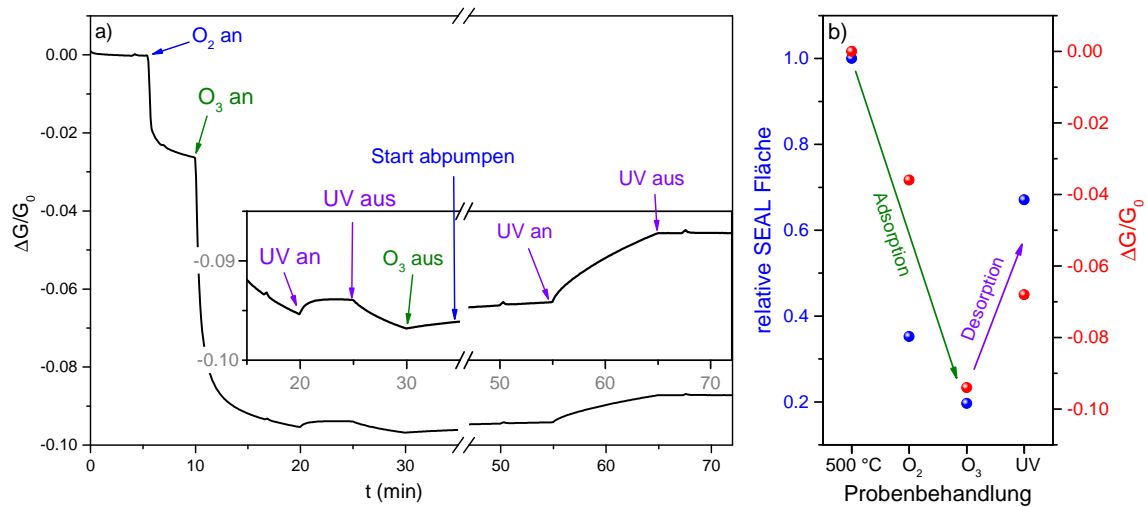


Abb. 5.9: a) Änderung der Schichtleitfähigkeit durch Sauerstoff- oder Ozonadsorption sowie UV-induzierte Gasdesorption gemessen mittels in situ 4-Punkt-Widerstandsmessung. b) Korrelation der elektrischen Leitfähigkeit mit der beobachteten relativen SEAL Fläche.

Leitfähigkeit kann auch durch die Diffusion von Sauerstoff in das Volumen der In_2O_3 Schicht hervorgerufen werden.

Die Änderung der Leitfähigkeit durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff und Ozon korreliert sehr gut mit der beobachteten Veränderung der SEAL Emission im XPS-VB Spektrum. In Abb. 5.9 b) sind die relative elektrische Leitfähigkeit sowie die Fläche der SEAL Emission für unterschiedliche Probenbehandlungen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass beide Kennwerte dem gleichen Trend folgen, auch wenn die Ausprägung unterschiedlich stark ausfällt. Die In_2O_3 Schicht kann im Modell als Verbund von zwei Schichten betrachtet werden: der Oberfläche mit dem SEAL sowie dem Volumen. Die Gesamtleitfähigkeit der Schicht setzt sich damit aus einer Oberflächenleitfähigkeit und einer Volumenleitfähigkeit zusammen [84]. Die Reduktion des SEALs erzeugt damit eine Reduktion der Oberflächenleitfähigkeit, wodurch auch die Gesamtleitfähigkeit sinkt. Damit sind die Oberflächenelektronen und ihre Verarmung durch anbindende oxidierende Gase verantwortlich für die Funktionalität der Sensoren.

Es wurde bereits gezeigt, dass In_2O_3 -basierte Ozonsensoren die adsorbierten Gase durch UV Beleuchtung wieder teilweise desorbieren. Damit kann über eine gepulste UV-Beleuchtung auch ein Rückgang der Ozonkonzentration in der umgebenden Atmosphäre detektiert werden [160–162]. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die In_2O_3 Oberfläche während des Ozonangebots als auch nach Abpumpen der Gase mit einer UV-LED beleuchtet ($\lambda = 405\text{ nm}$). Da die UV-induzierten Veränderungen der Leitfähigkeit gering sind gegenüber der Senkung des Leitwerts durch die Adsorption von Ozon, ist der Bereich ab 15 min zusätzlich vergrößert in Abb. 5.9 dargestellt. Während der Gaswechselwirkung ist der Effekt durch die UV Beleuchtung relativ gering, die relative Leitfähigkeit wird um ca. 0,2 % erhöht. Durch das gleichzeitige Angebot von Sauerstoff und Ozon entsteht an der In_2O_3 Oberfläche ein Gleichgewicht aus

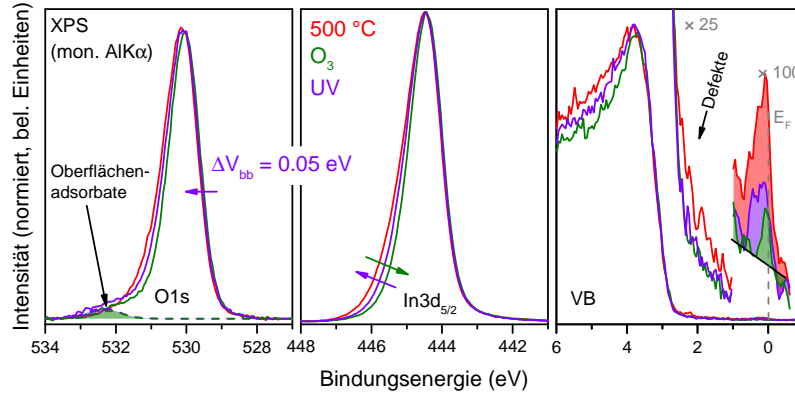


Abb. 5.10: XPS (mon. AlK α) Kernniveaus und Valenzbandmaximum mit SEAL und Defektzuständen einer durch Vakuumtempern gereinigten In₂O₃(111) Oberfläche, nach einer Ozonbehandlung sowie einer zusätzlichen UV Beleuchtung.

Gasadsorption und UV-induzierter Desorption. Wird die UV Beleuchtung beendet, so fällt der relative Leitwert wieder ab, wie bereits in [84, 160, 161] gezeigt.

Das Abpumpen der angebotenen Gase auf einen Basisdruck von unter $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ führt nur zu einem leichten Anstieg der Leitfähigkeit. Durch das Evakuieren der Probe werden die Adsorbate zu geringem Teil wieder desorbiert. Ohne eine umgebende reaktive Gasatmosphäre kann die Leitfähigkeit der In₂O₃ Schicht durch UV Beleuchtung deutlich erhöht werden (um ca. 1%). Durch den Mangel an reaktiven Gasteilchen, überwiegt nun die Desorption der zuvor angelagerten Adsorbate. Allerdings ist der beobachtete Effekt sehr langsam, auch nach 10 min UV Beleuchtung ist die Leitfähigkeit der Schicht noch nicht stabil. Dieses Verhalten ist begründet durch die vorherige Absättigung der Oberfläche durch ein relativ hohes Ozonangebot und die im Verhältnis dazu geringe Leistung der UV-LED.

Der Effekt der UV Beleuchtung wurde zusätzlich mit PES untersucht. Um dafür einen möglichst großen Effekt zu erzeugen, wurden zwei verschiedene Versuche mit vergleichbarem Ergebnis durchgeführt: zum Einen wurde die In₂O₃ Oberfläche nach einer Ozonbehandlung 2 h mit der UV-LED beleuchtet, erst dann ist die Leitfähigkeit in einen relativ stabilen Zustand übergegangen. Zum Anderen wurde eine leistungsstärkere Quecksilberdampfampe verwendet, um die Probe durch ein Schauglas 10 min zu beleuchten. In Abb. 5.10 sind die XPS Ergebnisse für das zweite Experiment gezeigt, die gleichen Effekte in gleicher Größenordnung wurden auch nach 2 h Beleuchtung mit der UV-LED beobachtet.

In sehr guter Korrelation mit der Änderung der Leitfähigkeit nimmt die SEAL Emission nach UV-Beleuchtung wieder zu, erreicht jedoch nicht den Ausgangswert nach einem Tempern der In₂O₃ Schicht in Vakuum. Auch eine leichte Verschiebung der Kernniveaustände um ca. 0,5 eV zu höheren Bindungsenergien (entspricht einer Zunahme der Abwärtsbandverbiegung im Vergleich zum Bandverlauf nach der Ozonbehandlung) ist erkennbar. Als Konsequenz der nun wieder vermehrten OberflächenElektronen nimmt, wie be-

reits diskutiert, die Peakbreite zu. Im Gegensatz zum Vakuumtempern werden durch die UV Beleuchtung keine Defektzustände in der Bandlücke erzeugt.

Erstaunlich ist, dass die Oberflächenadsorbate durch die UV Beleuchtung nahezu unbeeinflusst sind. Ausgehend vom Modell der UV-induzierten Desorption, sollte der Adsorbatanteil durch die UV Beleuchtung abnehmen. Um die quantitativen Änderungen der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von In_2O_3 durch eine UV Behandlung besser vergleichen zu können, sind die wichtigsten Kennwerte in Abb. 5.11 zusammengefasst. Die quantitative Analyse des Flächenverhältnisses von Sauerstoffadsorbat- zu Volumenkomponente zeigt, dass nach einer UV Behandlung der Anteil sauerstoffhaltiger Adsorbate leicht zunimmt (Abb. 5.11 a). Die relative Fläche der SEAL Emission und damit die Konzentration der Oberflächenelektronen nimmt jedoch durch die UV Beleuchtung zu (Abb. 5.11 d). Dieses Verhalten wird auch von der beobachteten Änderung der Bandverbiegung unterstützt: die stärkste Verschiebung der gemessenen PES Strukturen wird in der oberflächenempfindlichsten Messung beobachtet. Daher ist in Abb. 5.11 c) die Verschiebung des In4d Kernniveaus, gemessen mit UPS (He II) dargestellt. Durch die geringere Anregungsenergie im Vergleich zu XPS ist die maximale Tiefe, aus der die angeregten Elektronen das Material verlassen können, deutlich reduziert und die Messung oberflächensensitiver. Die Änderung der Bandverbiegung zeigt eine Steigerung der Abwärtsbandverbiegung durch die UV Beleuchtung. Die Zunahme an sauerstoffhaltigen Adsorbaten durch die UV Beleuchtung hat demnach nicht den Effekt, der nach Ozon oder Sauerstoffwechselwirkung beobachtet wurde. Wodurch der Anstieg der sauerstoffhaltigen Adsorbate nach UV Beleuchtung hervorgerufen wird, konnte nicht abschließend geklärt werden. Nach dem Tempren in Vakuum sind bei dieser Probe noch Spuren von Kohlenstoff an der Oberfläche detektierbar, der Kohlenstoffgehalt verändert sich jedoch nicht durch die Ozonwechselwirkung oder UV Beleuchtung.

Weitere Informationen über die angelagerten Adsorbate liefert die Änderung der Austrittsarbeit. In Abb. 5.11 b) ist die Änderung der Austrittsarbeit, bezogen auf den Messwert der vakuumgetemperten Oberfläche, dargestellt. Die Adsorption von Ozon führt zu einem Anstieg der Austrittsarbeit, in diesem Fall um ca. $0,3 \text{ eV}$. Wie im Kapitel 5.1 ausführlich diskutiert, ist dieser Anstieg der Austrittsarbeit unter Berücksichtigung der veränderten Oberflächenbandverbiegung durch die Bildung eines Oberflächendipols zu erklären. Der Dipol erzeugt in diesem Fall eine erhöhte Barriere für die emittierten Elektronen und wird daher durch negativ geladene Oberflächenadsorbate hervorgerufen. Nach der UV Behandlung nimmt der Oberflächendipol ab, gleichbedeutend mit einem Rückgang der negativen Oberflächenadsorbaten. Die dargestellten elektronischen Oberflächeneigenschaften deuten also alle darauf hin, dass die Oberflächenadsorbate durch die Ozonwechselwirkung desorbiert werden, chemisch ist jedoch ein Zuwachs an sauerstoffhaltigen Adsorbaten zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass UV induziert ein Adsorbataustausch an Oberflächenadsorbaten stattfindet. Die UV Beleuchtung ist zwar auf die Probe gerichtet, allerdings lässt sich apparativ nicht

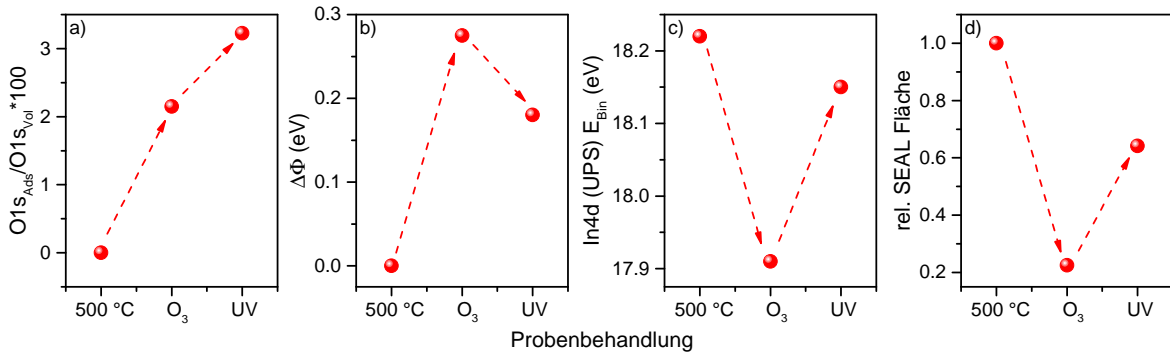


Abb. 5.11: Charakteristische chemische und elektronische Kennwerte der vakuumgetemperten In₂O₃ Oberfläche im Vergleich zu einer anschließenden O₃ Wechselwirkung und UV Beleuchtung. a) Sauerstoffadsorbatgehalt gemessen als Verhältnis des Flächeninhalts der O1s Adsorbatkomponente zu dem der O1s Volumenkomponente (aus dem XPS Spektrum); b) Änderung der Austrittsarbeit bezogen auf die Austrittsarbeit der Vakuum getemperten Oberfläche; c) Lage des In4d Kernniveaus gemessen mit UPS (He II); d) Fläche der Emission nahe der Fermienergie, erzeugt durch die Oberflächenelektronen (SEAL), die ermittelten Flächen sind jeweils auf die Fläche der SEAL-Emission der vakuumgetemperten Oberfläche normiert.

verhindern, dass auch der Probenhalter und die Probenführung sowie Kammerwände mit beleuchtet werden. Dabei könnten sauerstoffhaltige Adsorbate von anderen Oberflächen desorbiert werden, die dann auf der Oberfläche des In₂O₃ anbinden ohne Einfluss auf den SEAL und die elektronischen Oberflächeneigenschaften zu nehmen. Ein potentiell geeignetes Gas, das diese Bedingung erfüllt, ist Wasser, dessen Einfluss im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert wird.

5.4 Wechselwirkung mit Wasser

In₂O₃ Ozonsensoren zeigen eine Abhängigkeit des Sensoreffekts von der Luftfeuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre [160]. Um den Einfluss von Wasser auf die In₂O₃ Oberfläche zu untersuchen, wurden Experimente zum Angebot von Wasser durchgeführt, ergänzt mit seriellen Experimenten mit Ozon-, Sauerstoff- und Wasserwechselwirkung.

In Abb. 5.12 sind die O1s und In3d_{5/2} Kernniveauspektren sowie das VBM analog zu den vorherigen Kapiteln dargestellt. Auch das Angebot von Wasser führt zu einer Anlagerung sauerstoffhaltiger Oberflächenadsorbate. Der relative Adsorbatgehalt ($O1s_{Ads}/O1s_{Vol}$) ist mit ca. $(5,9 \pm 0,5) \%$ (Mittelwert aus zwei gleichen Experimenten) deutlich höher als nach der Ozonbehandlung (ca. 2,2 %). Im Hinblick auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften hat Wasser einen anderen Effekt als Ozon oder Sauerstoff. Durch die Anlagerung von Wasseradsorbaten wird die Fläche der SEAL Emission im XPS-VB Spektrum kaum beeinflusst. Die Wasserwechselwirkung der vakuumgetemperten In₂O₃ Oberfläche wurde zweimal unter gleichen Bedingungen untersucht. Eine Übersicht der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften der Probe nach den beiden Experimenten liefert Abb. 5.14. Bei dem in

Abb. 5.12 gezeigten Experiment erzeugt die Adsorption von Wasser einen leichten Anstieg des SEALs. Als Konsequenz daraus erhöht sich die Oberflächenabwärtsbandverbiegung, erkennbar an der Verschiebung der Kernniveaus. Auch nimmt die Breite der gemessenen Peaks minimal zu, da durch die erhöhte Oberflächenelektronenkonzentration auch die Plasmonenstreuung leicht zunimmt. Da bei dem zweiten, äquivalent durchgeführten Experiment zur Wasserwechselwirkung keine Veränderung der Bandverbiegung und eine minimale Reduktion der SEAL Emission beobachtet wurde, sind die beschriebenen Effekte auf die elektronischen Eigenschaften als Tendenzen zu verstehen. Der Effekt von Wasser ist so gering, dass eine Quantifizierung nicht zuverlässig möglich ist.

Unabhängig von den elektronischen Eigenschaften wurde nach beiden Experimenten zur Wasserwechselwirkung eine Reduktion der durch das Tempern in Vakuum entstanden Defektzustände in der Bandlücke beobachtet. Dieser Effekt ist jedoch nicht so stark, wie nach der Ozonbehandlung beobachtet wurde.

In Abb. 5.13 ist die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung dargestellt. Im Gegensatz zu Sauerstoff und Ozon führt das Angebot von Wasser zu einer leichten Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu der in Vakuum getemperten Probe. Die Änderung der Leitfähigkeit durch die Adsorption von Wasser ist mit ca. 0,8 % deutlich geringer als der Effekt durch Sauerstoff (2,6 %) oder Ozon (9,5 %). Dies korreliert sehr gut mit der beobachteten minimalen Steigerung der SEAL Emission im XPS Spektrum. Wird der durch Wasser gesättigten In_2O_3 Oberfläche nach Abpumpen der wasserhaltigen Atmosphäre Ozon und Sauerstoff angeboten, so ist der Effekt dieser oxidierenden Gase deutlich abgeschwächt. Zur genaueren Untersuchung dieses Verhaltens wurden stufenweise Experimente durchgeführt. Dafür wurde die Probe nach jeder Oberflächenmodifikation transferiert und mit PES charakterisiert. Im Vergleich stehen dabei vier Serien, alle nutzen die vakuumgetemperte Oberfläche als Ausgangspunkt:

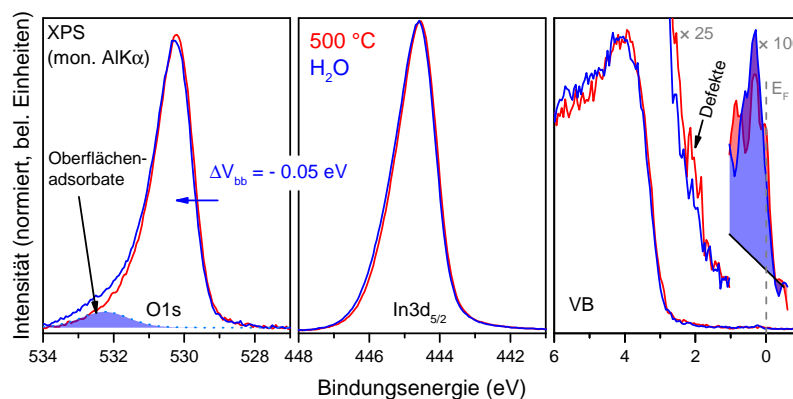


Abb. 5.12: XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) Kernniveaus und Valenzbandmaximum mit SEAL und Defektzuständen einer durch Vakuumtempern gereinigten $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Oberfläche vor und nach der Wasserwechselwirkung.

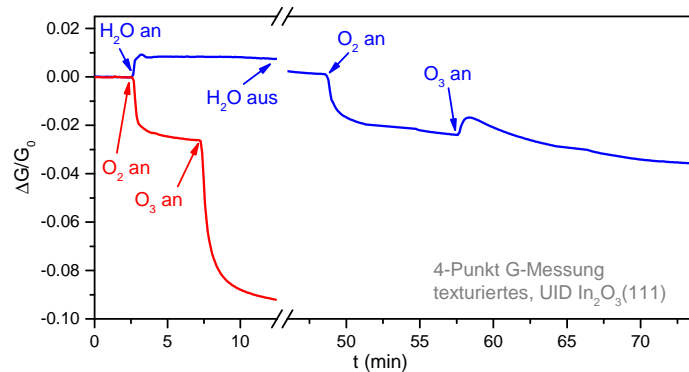


Abb. 5.13: Relative Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Wasseradsorption im Vergleich zu Ozon- oder Sauerstoffwechselwirkung. Gezeigt ist auch der Effekt einer Ozonbehandlung nach Wasseradsorption.

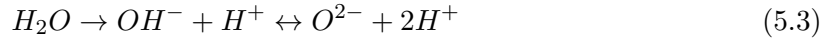
- Vakuumtempern → Sauerstoff → Wasser
- Vakuumtempern → Wasser → Sauerstoff
- Vakuumtempern → Ozon → Wasser
- Vakuumtempern → Wasser → Ozon

Um die vier Messserien sinnvoll miteinander vergleichen zu können, wurden Kennwerte aus den XPS und UPS Spektren extrahiert und in Abb. 5.14 zusammengestellt. Die unterschiedlichen Farben markieren dabei die Reihenfolge des Experiments, wie in der Legende angegeben. In rot und orange sind die Experimente mit Wasserangebot nach Ozon- oder Sauerstoffangebot markiert, in dunkel- und hellblau Versuche, bei denen erst die Oberfläche mit Wasser gesättigt wurde, bevor Ozon oder Sauerstoff angeboten wurden. Damit die Oberflächeneigenschaften nach der Gaswechselwirkung direkt in der Abbildung verglichen werden können, ist die zeitliche Abfolge der Experimente für rot und orange von links nach rechts, während für die blauen Versuche die Reihenfolge von rechts nach links aufgetragen ist. Durch den hohen Prozessdruck bei den Gasangeboten, wird davon ausgegangen, dass die Oberfläche jeweils mit dem entsprechenden Gas gesättigt ist.

In Abb. 5.14 a) ist der Gehalt sauerstoffhaltiger Adsorbate aufgetragen, als quantitative Größe dient dabei das Flächenverhältnis von $O1s_{Ads}$ zu $O1s_{Vol}$. Der Adsorbatanteil ist nach der Adsorption von Wasser am größten, dabei ist der Adsorbatgehalt von ca. 6 % unabhängig von der Vorbehandlung der Probe. Wird nach der Wasserbehandlung Ozon oder Sauerstoff angeboten, so senkt sich der Adsorbatgehalt auf ca. 4 %. Das Absenken der Oberflächenadsorbate durch ein zusätzliches Gasangebot indiziert, dass die Sättigung der In_2O_3 Oberfläche bei den unterschiedlichen Gasen bei verschiedenen Adsorbatgehalten erreicht wird. Die Experimente zeigen, dass Wasser eine deutlich höhere Oberflächenbedeckung erzeugt, als

Sauerstoff und Ozon. Der sinkende Adsorbatgehalt durch eine Sauerstoff- oder Ozonwechselwirkung nach vorheriger Wasserbehandlung ist ein Zeichen für einen Adsorbataustausch an der Oberfläche. Da nach einer Ozon- bzw. Sauerstoffbehandlung mehr Adsorbate auf der In_2O_3 Oberfläche zu finden sind, wenn zuvor Wasser angeboten wurde, scheinen Adsorbate des Wassers auf der Oberfläche zu verbleiben. Zusammengefasst verdrängt Wasser im Überangebot vorhandene Oberflächenadsorbate, Sauerstoff- und Ozonwechselwirkung führen nur zu einer partiellen Verdrängung vorheriger Wasseradsorbate.

Auf die Änderung der Austrittsarbeit soll an dieser Stelle ausführlicher eingegangen werden. In Abb. 5.14 b) sind die Änderungen der Austrittsarbeit bezogen auf die Austrittsarbeit der vakuumgetemperten Oberfläche (jeweils der Start der Messserie) dargestellt. Sauerstoff- und Ozonadsorption führen zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit, der quantitative Effekt streut dabei recht stark. Bei der hier dargestellten Probe wurden Änderungen der Austrittsarbeit um bis zu $0,5 \text{ eV}$ beobachtet. $\Delta\Phi$ ist dabei größer als ΔV_{bb} , dies deutet auf die Ausbildung eines Oberflächendipols aufgrund negativ geladener Adsorbate hin. Wasseradsorption zeigt einen gegenteiligen Effekt: die Austrittsarbeit wird um ca. $0,2 \text{ eV}$ gesenkt. Dies lässt auf positiv geladene Oberflächenadsorbate schließen. Es wird vermutet, dass Wasser an der Oberfläche dissoziiert:



Die dabei entstehenden positiven Wasserstoffionen scheinen auch an der Oberfläche anzulagern und einen positiven Oberflächendipol zu formen. Wagner et al. [163] ermittelten in der Kombination von STM/XPS Messungen und DFT Berechnung, dass Wasser an der Oberfläche von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ zu OH und H dissoziiert. Die Anbindung von Wassermolekülen wird in [163] ausgeschlossen.

Wird die Gaswechselwirkung kombiniert, so bildet sich nach O_2 bzw. O_3 Wechselwirkung bei vorheriger Wasseradsorption eine Austrittsarbeit aus, die gleich der der vakuumgetemperten Oberfläche ist. Die Kombination aus negativen Adsorbaten (O^- , O^{2-}) und positiv geladenen Adsorbaten (H^+) hebt sich in diesem Fall genau auf. Der Trend bestätigt die Aussage zu Diagramm a): Ozon und Sauerstoff verdrängen partiell Wasseradsorbate der vorherigen Behandlung von der In_2O_3 Oberfläche. $\Delta\Phi$ nach einer Wasseradsorption ist unabhängig von einem vorherigen Sauerstoffangebot. Bei vorheriger Ozonwechselwirkung wird die Austrittsarbeit jedoch nicht ganz so stark reduziert. Entgegen der anfänglichen Vermutung, scheint Wasser die Adsorbate der vorherigen Ozonwechselwirkung nicht vollständig zu verdrängen.

Wie bereits erklärt, korreliert die Änderung des SEALs mit der Änderung der Oberflächenbandverbiegung und der Breite der Kernniveaupicks. In Abb. 5.14 c) bis h) sind die entsprechenden Kennwerte für die unterschiedlichen Oberflächenpräparationszustände aufgetragen. Die Konzentration des SEALs wird mittels der Fläche der Emission nahe E_F im XPS-VB Spektrum quantifiziert. In Abb. 5.14 f) sind die entsprechenden relativen Flächen (bezogen auf die Fläche der Emission der jeweils zuvor vakuumgetemperten Oberfläche) dar-

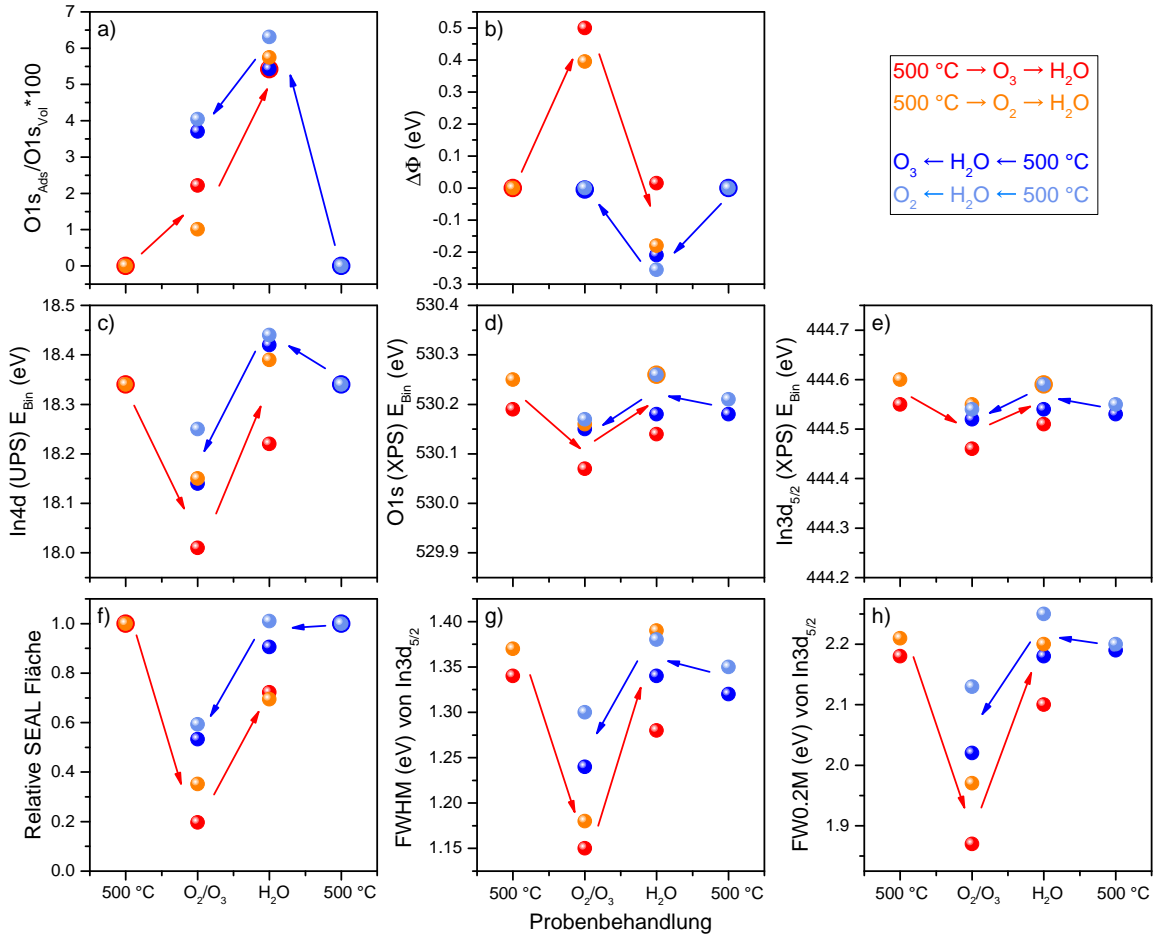


Abb. 5.14: Chemische und elektronische Oberflächeneigenschaften von In_2O_3 nach stufenweisen Experimenten, die Vakuumtempern, Wasser- sowie Ozon- oder Sauerstoffwechselwirkung beinhalten. a) Adsorbatgehalt als Verhältnis der O1s Adsorbatkomponente zur O1s Volumenkomponente; b) Änderung der Austrittsarbeit; c) Lage des Maximums des In4d UPS-Kernniveaus; d) und e) Lage des Maximums des In3d_{5/2} und des O1s XPS-Kernniveaus; f) relative Fläche der SEAL Emission im XPS-VB Spektrum; g) und h) Halbwertsbreite (FWHM) und Breite des Peaks bei 20% der Maximalintensität (FW0.2M) des In3d_{5/2} Kernniveaus. Die roten (orangenen) Punkte markieren Experimente mit Ozon- (Sauerstoff-) Wechselwirkung vor der Wasserbehandlung, während die dunkel (hell) blauen Punkte Experimente mit einer Wasseradsorption vor der Ozon- (Sauerstoff-) Behandlung kennzeichnen.

gestellt. Wie bereits erwähnt, reduziert die Adsorption von Sauerstoff und Ozon die Konzentration der Elektronenakkumulation, während eine Wasserwechselwirkung nahezu keinen Einfluss auf den SEAL hat. Wird die Wasserbehandlung nach vorheriger Reduktion des SEALs durch Sauerstoff- oder Ozonadsorption durchgeführt, so steigt die SEAL Konzentration auf ca. 70 % an. Der Ausgangswert wird nicht erreicht, da Sauerstoff- bzw. Ozonadsorbate auf der Oberfläche verbleiben. Im umgekehrten Fall, der Sauerstoff- oder Ozonwechselwirkung nach vorherigem Wasserangebot, wird die SEAL Konzentration durch die sauerstoffhaltigen Adsorbate gesenkt auf ca. 55 %. Das nicht die deutlich stärkere Reduktion auf 35 % bzw. 20 %

bei Wechselwirkung mit der zuvor adsorbatfreien Oberfläche erreicht wird, zeigt, dass die Wasseradsorbate nicht vollständig von der Oberfläche verdrängt werden und so Adsorptionsplätze blockieren.

ΔV_{bb} äußert sich in der Verschiebung der Kernniveaus, daher sind in c) bis e) die Lage der Maxima von In4d (UPS He II), In3d_{5/2} (XPS) und O1s (XPS) dargestellt. Alle drei Abbildungen zeigen den gleichen Trend, die beobachteten quantitativen Änderungen sind von der Oberflächensensitivität der Messung abhängig. Die Informationstiefe wird durch die Energie der emittierten Elektronen limitiert, je geringer die kinetische Energie der austretenden Elektronen, umso geringer ist ihre mittlere freie Weglänge im Kristallgitter, d.h. umso oberflächensensitiver ist die Messung. Bei gleicher Anregungsenergie ist E_{Kin} der Elektronen höher, wenn E_{Bin} kleiner ist. Das bedeutet, von den drei gezeigten Kernniveaus beinhaltet das In3d_{5/2} Kernniveau die größte Tiefeninformation, gefolgt vom O1s Spektrum. Durch die deutlich geringere Anregungsenergie bei UPS im Vergleich zu XPS, ist die Messung des In4d Kernniveaus mit UPS (He II) oberflächensensitiver. Die UPS In4d Kernniveaus der seriellen Experimente zur kombinierten Wechselwirkung von Ozon und Wasser sind zusätzlich in Abb. 5.15 dargestellt. Bei diesen Spektren wurde mit der Software CasaXPS ein Tougaard-Untergrund abgezogen. Die Form des In4d Kernniveauspektrum ändert sich nicht wesentlich durch die Gaswechselwirkung.

Die Adsorption von O₂ oder O₃ erzeugt eine Reduktion der Abwärtsbandverbiegung (sichtbar in der verringerten E_{Bin} der Kernniveaus, Abb. 5.14 c) bis e)), während Wasser nahezu keinen Einfluss auf die Oberflächenbandverbiegung der zuvor vakuumgetemperten Oberfläche hat. Da die quantitativen Werte der Änderung der Bandverbiegung in den vorangegangenen Kapiteln aus der Verschiebung des O1s Kernniveaus ermittelt wurden, wird dies hier aus Gründen der Vergleichbarkeit beibehalten. Wird Wasser nach einer Ozon- oder Sauerstoffwechselwirkung angeboten, so sorgt der Adsorbataustausch an der Oberfläche für eine Vergrößerung der Abwärtsbandverbiegung um ca. 0,07 eV (ca. 0,21 eV für In4d). Aufgrund der unterschiedlich starken Reduktion der Abwärtsbandverbiegung durch die Ozon- bzw. Sauerstoffadsorption, wird nach der Experimentsequenz Sauerstoff → Wasser wieder die gleiche Bandstruktur wie bei einer vakuumgetemperten Probe erreicht. Im Gegensatz dazu ist nach der Experimentsequenz Ozon → Wasser die Abwärtsbandverbiegung im Vergleich zu der der vakuumgetemperten Probe immer noch reduziert.

Wird die Gaswechselwirkung von Ozon und Sauerstoff mit der zuvor mit Wasser gesättigten In₂O₃ Oberfläche untersucht, so stellt sich bei beiden Gasen ein ähnlich stark ausgeprägter Effekt ein: die Abwärtsbandverbiegung wird um ca. 0,05 eV (ca. 0,23 eV für In4d) reduziert. Diese Reduktion ist geringer, als wenn die entsprechenden Gase ohne vorheriges Wasserangebot an die Oberfläche anlagern. Dies unterstützt die Beobachtung, dass Wasseradsorbate an der Oberfläche nach zusätzlicher Ozon- oder Sauerstoffbehandlung verbleiben und Adsorptionsplätze blockieren. Dadurch wird der Effekt der oxidierenden Gase reduziert.

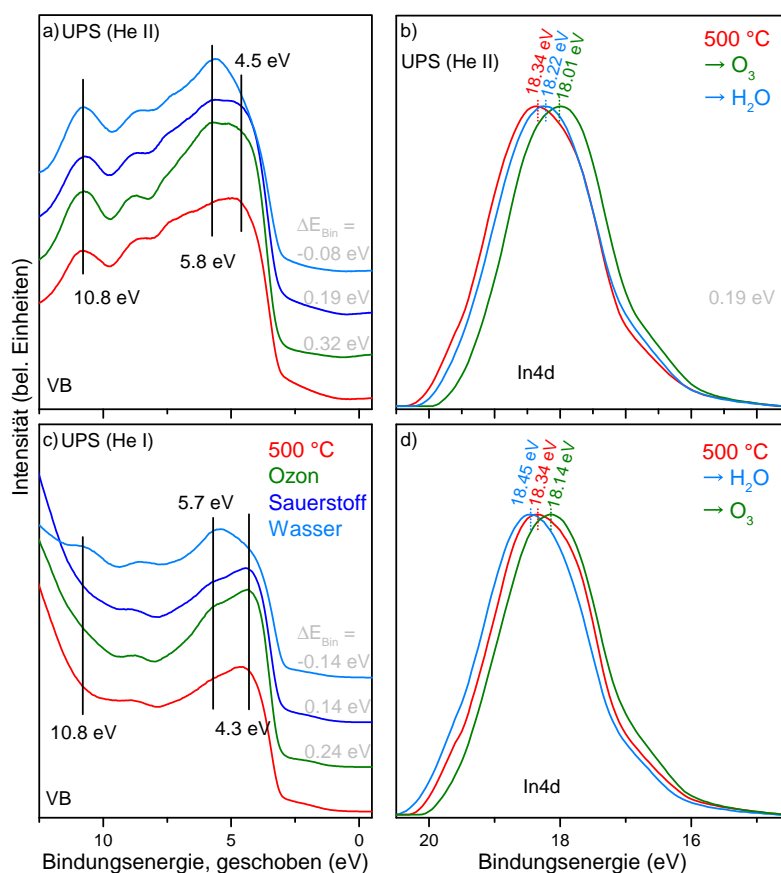


Abb. 5.15: UPS (He I und He II) an In_2O_3 nach Vakuumtemp., Sauerstoff-, Ozon- oder Wasseradsorption; a) (b) c) UPS He II (He I) Valenzbandspektrum, die Bindungsenergie ist um die beobachtete Änderung der Bandverbiegung (bezogen auf die vakuumgetemperte Probe) verschoben um zusätzliche Valenzbandzustände leichter erkennen zu können; b) und d) $\text{In}4d$ Kernniveauspektrum (He II) zweier serieller Experimente (Vakuumtemp. \rightarrow Ozon \rightarrow Wasser und Vakuumtemp. \rightarrow Wasser \rightarrow Ozon).

Die Reduktion des SEALs und der Abwärtsbandverbiegung führt zu einer Verringerung der Peakbreite. Als quantifizierbare Messgröße für die Peakverbreiterung wurde die Halbwertsbreite (FWHM, engl. full width half maximum) bestimmt. Um auch den Effekt der Peakasymmetrie mit erfassen zu können, wurde zusätzlich die Breite bei 20 % der maximalen Intensität (FW0.2M) ermittelt. FWHM und FW0.2M folgen in Abb. 5.14 g) und h) den gleichen Trends wie die oben beschriebene relative SEAL Fläche und die Änderung der Bandverbiegung. Durch den breiten Auslauf bzw. die Asymmetrie der Kernniveauspektren, ist die absolute Änderung der Peakbreite gemessen bei geringerer Intensität größer.

Zum besseren Verständnis der durch die unterschiedlichen Gaswechselwirkungen angebotenen Adsorbatspezies, wurden UPS Messungen des Valenzbands vor und nach Gasadsorption durchgeführt und miteinander verglichen. Die entsprechenden He II und He I Valenzbandmessungen sind in Abb. 5.15 dargestellt. DFT Rechnungen und theoretische Zustandsdichten zeigen, dass die Valenzbandstruktur von In_2O_3 hauptsächlich durch hybridisierte O2p und

In_{5s} Zustände des Kristallgitters geprägt wird [57, 149]. Die in Abb. 5.15 dargestellten Valenzbandspektren nach der Gaswechselwirkung wurden energetisch um die Änderung der Bandverbiegung verschoben, um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Valenzband einer vakuumgetemperten Probe zu erreichen. Nach der Wechselwirkung mit Ozon und Sauerstoff werden die gleichen Adsorbatsignaturen im Valenzband erkannt: bei ca. 4,5 eV (4,3 eV), 5,8 eV (5,7 eV) und 10,8 eV. Es handelt sich daher vermutlich um die gleichen Oberflächenadsorbate. Die gleichen Signaturen wurden von Brinzari et al. [41, 42] für In₂O₃(111) und (100) nach Tempern der Proben in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 160 °C bis 320 °C beobachtet. Der Zustand bei $\approx 5,8 \text{ eV}$ (5,7 eV) wird in der Literatur O2p Adsorbatzuständen zugesprochen [156]. Im Hinblick auf die beobachtete Änderung der Austrittsarbeit, werden wahrscheinlich O^- oder O^{2-} angelagert, wobei die Ionisierung erst durch die Bindung der SEAL-Elektronen an der Oberfläche erfolgt. Gurlo et al. [148] bestätigt, dass O^- und O^{2-} die dominanten Adsorbatspezies während einer Ozonwechselwirkung an der In₂O₃ Oberfläche sind.

Nach der Wasseradsorption sind ebenfalls die Zustände bei 5,8 eV (5,7 eV) und 10,8 eV erkennbar. Die erhöhte Intensität im Vergleich zu den Zuständen nach Ozon- oder Sauerstoffwechselwirkung wird durch die höhere Oberflächenbedeckung mit den Adsorbaten hervorgerufen. Der Zustand bei 4,5 eV ist nach der Wasserbehandlung nicht stärker ausgeprägt. Auch diese Valenzbandstruktur deckt sich mit den Beobachtungen von Brinzari et al. [41, 42] für Wasseradsorption bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen bis 250 °C auf die In₂O₃(111) oder (100) Oberfläche. Die Valenzbandstruktur zeigt, dass im Fall von Wasserwechselwirkung andere Adsorbate an die Oberfläche gebunden werden. Ausgehend von der vorangestellten Diskussion zur Änderung der Bandverbiegung und SEAL Konzentration, werden wahrscheinlich H^+ , OH^- oder O^{2-} an die Oberfläche gebunden. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Wasser erst an der Probenoberfläche dissoziiert. Der Elektronenaustausch findet dabei nur unter den Dissoziationsprodukten statt, sodass der SEAL des In₂O₃ nicht beeinflusst wird.

Basierend auf den experimentellen Befunden dieses Abschnitts und ihrer Interpretation wird ein einfaches Modell zur Gaswechselwirkung mit der In₂O₃ Oberfläche erstellt. Das Modell ist in Abb. 5.16 bildlich veranschaulicht. Im Fall von Ozon oder Sauerstoffadsorption wird davon ausgegangen, dass das Gasmolekül an der Oberfläche dissoziiert. Die angelagerten Sauerstoffatome binden bis zu 2 Elektronen aus dem SEAL des In₂O₃. Dadurch wird die gemessene SEAL Konzentration gesenkt. Die durch die Bindung der Elektronen entstehenden Sauerstoffionen erzeugen eine negativ geladene Adsorbatschicht an der Oberfläche, die eine zusätzliche Barriere für aus dem Material austretende Elektronen darstellt. Dies erhöht die Austrittsarbeit des In₂O₃.

Auch bei der Adsorption von Wasser an die In₂O₃ Oberfläche dissoziiert das Wassermolekül an der Oberfläche. Der Elektronenaustausch erfolgt dabei jedoch unter den Dissoziati-

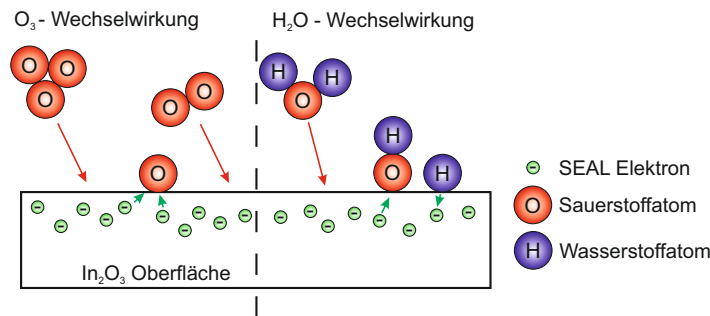


Abb. 5.16: Schematische Darstellung der Gasanbindung an die In_2O_3 Oberfläche zur bildlichen Veranschaulichung des erstellten Gaswechselwirkungsmodells.

onsprodukten bzw. werden die von OH^- oder O^{2-} gebundenen SEAL Elektronen durch die Koadsorption von H^+ ausgeglichen.

Im Fall der untersuchten stufenweisen Experimente zur Gaswechselwirkung werden die bereits an die Oberfläche gebundenen Adsorbate durch das zusätzlich angebotene Gas partiell verdrängt. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand an der Oberfläche ein, der jeweils zu dem im Überangebot vorhandenen Gas verschoben ist. Durch Wasserwechselwirkung kann eine höhere Bedeckung der Oberfläche mit sauerstoffhaltigen Adsorbaten erreicht werden. Durch die Ko-Adsorption von H^+ sind zusätzlich zu den negativen Sauerstoffadsorbaten positive Ionen an der Oberfläche, die elektrische Abstoßung zwischen den Adsorbaten kompensieren. Wahrscheinlich ist in diesem Fall eine dichtere Packung der Adsorbate möglich.

Die durch die Anlagerung von Gasen veränderte Oberflächenbandverbiegung wurde als Ausgangsparameter für Schrödinger-Poisson Berechnungen (von Vladimir Polyakov) genutzt. In Abb. 5.17 sind Szenarien unterschiedlicher Oberflächenabwärtsbandverbiegungen von $0,4\text{ eV}$ bis zum Flachbandfall und die daraus berechneten Elektronendichteverteilungen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit der Reduktion der Abwärtsbandverbiegung eine Reduktion der Oberflächenelektronenkonzentration einhergeht. Bereits ein vergleichsweise geringe Änderung der Bandverbiegung um $0,1\text{ eV}$, wie nach einem Ozonangebot beobachtet, führt zu einer Reduktion der Oberflächenelektronen um etwa die Hälfte. Die Verarmung der Oberflächenelektronen führt zu einer Reduktion der Oberflächenleitfähigkeit und damit auch zu einer Reduktion der gesamten Schichtleitfähigkeit, was als Sensorkennwert messtechnisch erfasst wird.

In diesem sehr einfachen Modell wird nicht berücksichtigt, an welcher Position des Kristallgitters die Adsorbate an der Oberfläche anbinden. Mit den verwendeten Untersuchungsmethoden konnte nur gezeigt werden, dass der adsorbierte Sauerstoff nicht die gleiche chemische Umgebung wie der Sauerstoff im Kristallgitter hat. Eine mögliche Erklärung, welche Bindungsplätze von Wasseradsorbaten eingenommen werden, liefert [163]. Die darin vorgestellte kombinierte STM und DFT Studie zeigt, dass das Wasserstoffproton an ein brückenbildendes

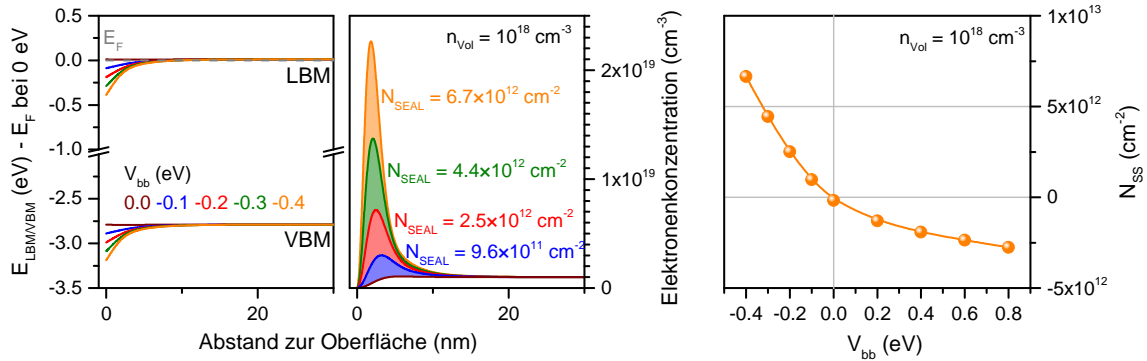


Abb. 5.17: Elektronendichteverteilung an der Oberfläche und daraus resultierenden Bandprofile von VBM und LBM basierend auf Schrödinger-Poisson Berechnungen. Die Berechnungen beziehen sich auf Szenarien verschiedener Oberflächenabwärtsbandverbiegungen nach der Adsorption von Gasen für In_2O_3 mit einer Volumenladungsträgerkonzentration von 10^{18} cm^{-3} .

Sauerstoffatom der In_2O_3 Oberfläche anbindet. Das Hydroxidion bindet an der Oberfläche direkt neben dem Proton als Brückenbilder an zwei Indiumatome.

5.5 Wechselwirkung mit Stickstoffmonoxid

Vergleichend zu den vorangegangenen Gaswechselwirkungsreaktionen soll an dieser Stelle noch auf den Effekt von NO_x Adsorption an die $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Oberfläche eingegangen werden. Nominell ist das verwendete Gas als NO mit einer Reinheit von 99,5 % angegeben. Da NO mit Sauerstoff rasch zu NO_2 oxidiert, kann nicht ausgeschlossen werden, dass das im Experiment verwendete Gas ein Gemisch aus NO, NO_2 und anderen Stickoxiden ist. Daher wird im Folgenden von NO_x gesprochen.

Verschiedene Gruppen, die sich mit der Anwendung von In_2O_3 als NO_x Sensor befassen, beobachten eine Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit ihrer Sensoren. Bei texturiertem, mittels MOCVD gewachsenem In_2O_3 zeigt sich eine hohe Sensitivität auf NO_x bei 150°C bis 200°C , während diese Schichten erst bei niedrigeren Temperaturen ($< 150^\circ\text{C}$) ihr Optimum in der Sensitivität gegenüber O_2 entwickeln [93]. Dadurch ist eine Selektivität unterschiedlicher Gase über die Sensortemperatur möglich. Leider scheint die optimale Temperatur stark von weiteren Materialeigenschaften abhängig zu sein. So beobachten Belysheva et al. [24] eine Verschiebung des Temperaturoptimums von 150°C bis 250°C in Abhängigkeit von Dotanden wie RuO_2 , WO_3 , Au, ZnO oder Gd_2O_3 . Auch bei mittels Sol-Gel Methode hergestellten In_2O_3 Schichten wird das Temperaturoptimum bei 150°C gefunden [25, 164, 165], während andere Gruppen das Optimum bei höheren Temperaturen beobachten (275°C , Sol-Gel In_2O_3 Schichten [166] oder 325°C , PLD In_2O_3 Schichten [167]). Andere Gruppen finden bei nanostrukturierten In_2O_3 Schichten das Optimum der NO_x Sensitivität bei Raumtemperatur bis 60°C [168–170].

Diese Arbeit ist motiviert durch die Anwendung von In_2O_3 als Raumtemperaturgassensor. Daher wird die Gaswechselwirkung ausschließlich bei Raumtemperatur untersucht. In Abb. 5.18 sind die $\text{O}1s$ und $\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveaus sowie das VBM mit Defekten und SEAL von In_2O_3 vor und nach der NO_x Wechselwirkung dargestellt. Eine Signatur von Stickstoff ($\text{N}1s$ Kernniveau) konnte in XPS auch nach der Gasadsorption nicht detektiert werden. Die beobachteten Effekte durch die NO_x Wechselwirkung sind vergleichbar zu den Effekten nach Ozonwechselwirkung. Im $\text{O}1s$ Spektrum schiebt die Komponente durch den im Kristallgitter gebundenen Sauerstoff von $530,15 \text{ eV}$ (im Vakuum getemperte Oberfläche) um ca. $0,05 \text{ eV}$ zu niedrigeren Bindungsenergien auf $530,1 \text{ eV}$ durch die Adsorption von NO_x . Zusätzlich bildet sich bei ca. 532 eV eine zweite Sauerstoffkomponente durch den an die Oberfläche angelagerten Sauerstoff. Im Vergleich der Verhältnisse von Adsorbat- zu Volumenkomponente nach NO_x und O_3 (vergleiche Abb. 5.14 und 5.19 a)) fällt auf, dass mehr Sauerstoffadsorbate durch NO_x an die Oberfläche angelagert werden. Im Vergleich zu den vorherigen Gaswechselwirkungsexperimenten wurde die Wechselwirkung mit NO_x (und CO) an einer anderen Probe In_2O_3 durchgeführt. Beide Proben wurden mittels PAMBE auf Al_2O_3 abgeschieden. Zwischen dem Wachstum beider Proben wurde jedoch die Wachstumskammer repariert und gewartet. Nach der Reparatur unterscheiden sich die abgeschiedenen Schichten trotz gleicher Wachstumsparametern in ihren elektrischen Eigenschaften von den vor der Reparatur hergestellten Schichten. Daher wurden die Abkühlbedingung angepasst, um die gleichen elektrischen Eigenschaften einzustellen. Vor der Reparatur wurden die Schichten nach dem Wachstum in Sauerstoffatmosphäre abgekühlt, nach der Reparatur wurden vergleichbare elektrische Eigenschaften erreicht, wenn die Schichten nach dem Wachstum nur bis 350°C in Sauerstoff, anschließend in Vakuum abgekühlt wurden. Bei diesen optimierten Schichten ist auch mit XPS im unbehandelten Zustand bzw. nach dem Tempern in Vakuum kein Unterschied zu

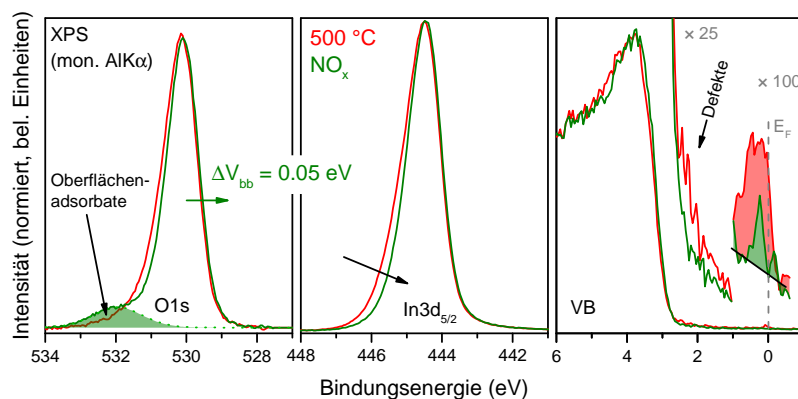


Abb. 5.18: XPS (mon. $\text{Al K}\alpha$) $\text{O}1s$ und $\text{In}3d_{5/2}$ Kernniveauspektren sowie Valenzbandmaximum mit Oberflächendefekten und OberflächenElektronenakkumulation der vakuumgetemperten Oberfläche und nach einer NO_x Gaswechselwirkung.

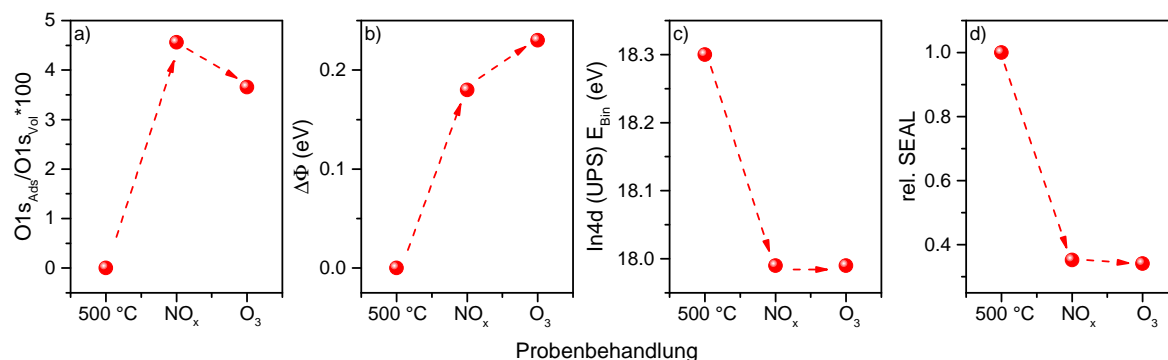


Abb. 5.19: Charakteristische chemische und elektronische Kennwerte der vakuumgetemperten In_2O_3 Oberfläche im Vergleich zu einer anschließenden NO_x Wechselwirkung und der darauf folgenden Ozonbehandlung. a) Sauerstoffadsorbatgehalt gemessen als Verhältnis des Flächeninhalts der O1s Adsorbatkomponente zu dem der O1s Volumenkomponente (aus dem XPS Spektrum); b) Änderung der Austrittsarbeit bezogen auf die Austrittsarbeit der vakuumgetemperten Oberfläche; c) Lage des In4d Kernniveaus gemessen mit UPS (He II); d) Fläche der Emission nahe der Fermienergie, erzeugt durch die Oberflächenelektronen (SEAL), die ermittelten Flächen sind jeweils mit der Fläche der SEAL-Emission der vakuumgetemperten Oberfläche normiert.

den zuvor charakterisierten Proben zu erkennen. Es wird jedoch beobachtet, dass die quantitativen Effekte der Gaswechselwirkung sich leicht unterscheiden.

Im Valenzbandspektrum ist erkennbar, dass NO_x Adsorption, wie bereits bei O_3 und O_2 Wechselwirkung beobachtet, zu einer Reduktion der Oberflächendefekte und der Oberflächenelektronen führt. Die Reduktion des SEALs führt, wie bereits erklärt, zu einer Verringerung der Breite der Kernniveauspektren (z. B. O1s und $\text{In}3d_{5/2}$). Im Vergleich zur Ozonwechselwirkung ist die Reduktion des SEALs durch die NO_x Adsorption geringer (relative SEAL Fläche ca. 0,35, vgl. Abb. 5.19) als nach O_3 Adsorption (relative SEAL Fläche ca. 0,2, vgl. Abb. 5.14). Der Anteil an sauerstoffhaltigen Adsorbaten ist jedoch nach NO_x Angebot höher ($\text{O1s}_{\text{ads}}/\text{O1s}_{\text{Vol}} = 4,6\%$) als nach dem vergleichbaren Experiment mit Ozon ($\text{O1s}_{\text{ads}}/\text{O1s}_{\text{Vol}} = 2,2\%$). Bei der Diskussion über mögliche Adsorbate nach Ozon-, Sauerstoff- und Wasserangebot wurde bereits herausgearbeitet, dass nach diesen Ozonwechselwirkungen vermutlich auch O^{2-} an die Oberfläche adsorbiert wird. Das bedeutet, dass bei der Ozonwechselwirkung ein an die Oberfläche angelagertes Sauerstoffatom zwei Elektronen aus dem SEAL bindet. Im Gegensatz dazu scheint ein NO_x Molekül an der Oberfläche nur ein Elektron aus dem SEAL zu binden. Dadurch erzeugen die Adsorbate trotz einer höheren Bedeckung eine geringere Verarmung des SEALs.

Die Reduktion der Oberflächenelektronen zeigt sich auch in der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. In Abb. 5.20 c) wird die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Anlagerung von NO_x im Vergleich zur Ozonadsorption dargestellt. Die beobachtete Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit durch die Wechselwirkung der In_2O_3 Oberfläche mit einer NO_x -haltige Atmosphäre ist deutlich geringer als nach einem Ozonangebot.

Nach der Sättigung der Oberfläche mit NO_x wurde Ozon angeboten, um analog zu den

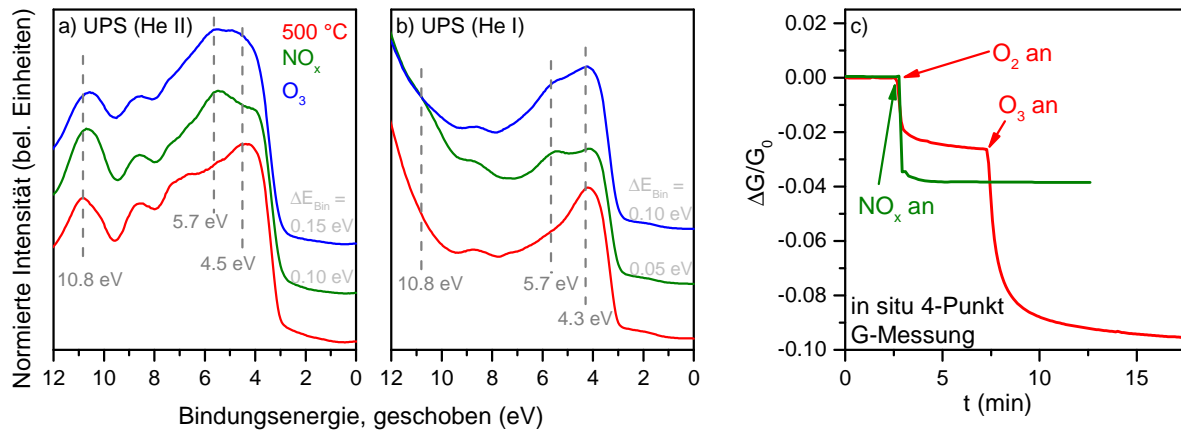


Abb. 5.20: a) und b) UPS (He II und He I) Valenzbandspektren von in Vakuum getemperten In_2O_3 und nach einer Oberfläche nach NO_x Adsorption. Vergleichend ist die Messung nach einer Ozonbehandlung (vgl. Abb. 5.15 mit in die Diagramme integriert). Die beiden Gaswechselwirkungen wurden an unterschiedlichen Proben (anderes Wachstum) vollzogen, beide Proben wurden jedoch unter gleichen Wachstumsparametern hergestellt. c) Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nach einer NO_x Gaswechselwirkung.

Experimenten mit Wasser die Auswirkung von NO_x auf die Funktionalität des Ozonsensors abzuschätzen. Die wichtigsten elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften sind in Abb. 5.19 dargestellt. Es fällt auf, dass die Ozonbehandlung nach der Wechselwirkung der In_2O_3 Oberfläche mit NO_x zu einer Reduktion der sauerstoffhaltigen Oberflächenadsorbate führt (Abb. 5.19 a). Analog zu den kombinierten Wechselwirkungen mit Wasser verdrängt Ozon einen Teil der NO_x Adsorbate von der Oberfläche. Die Intensität der SEAL Emission wird durch eine zusätzliche Ozonadsorption jedoch nicht wesentlich geändert (Abb. 5.19 d). Die bereits diskutierte stärkere Wirkung der Ozonadsorbate auf den SEAL im Vergleich zu NO_x erzeugt bei weniger sauerstoffhaltigen Adsorbaten eine gleiche Verarmung des SEALs. Jedoch ist die relative Fläche des SEALs mit 0,3 größer als nach einer ozoninduzierten Reduktion des SEALs der vakuumgetemperten Oberfläche (0,2). Dies zeigt, dass der Sensoreffekt durch NO_x gehemmt wird.

Der Anstieg der Austrittsarbeit durch NO_x Adsorption, dargestellt in Abb. 5.19 b), zeigt, dass auch im Fall von NO_x Wechselwirkung eine zusätzliche Barriere für die emittierten Elektronen auf der Oberfläche gebildet wird. Das bedeutet, dass die negativ geladenen Adsorbate einen Oberflächendipol bilden. Dieser Dipol wird durch die zusätzliche Anlagerung von Ozon verstärkt. Die Änderung der Austrittsarbeit ist, im Gegensatz zu den mit XPS ermittelten Parametern, stark von der untersuchten Probe abhängig. So wurde bei einem Stück der auch hier untersuchten Probe auch bei einer Ozonbehandlung einer zuvor vakuumgetemperten In_2O_3 Oberfläche nur eine Erhöhung der Austrittsarbeit um ca. $0,2 \text{ eV}$ beobachtet. Das ist deutlich geringer, als der beobachtete Effekt durch Ozonanlagerung an der nominell gleich gewachsenen Probe in Kapitel 5.3.

Die Änderung der Oberflächenbandverbiegung durch die Gaswechselwirkung ist in den XPS Spektren der Kernniveaus kaum erkennbar, da der Effekt sehr gering ist. In Abb. 5.19 c) ist daher die Verschiebung des In4d Kernniveaus, gemessen mit UPS (He II) dargestellt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln erklärt, ist die energetische Verschiebung in diesem Spektrum durch die höhere Oberflächenempfindlichkeit am größten. Durch die Adsorption der beiden hier betrachteten Gase werden die OberflächenElektronen gebunden und der SEAL damit reduziert. Dies führt zu einer Verringerung der Oberflächenabwärtsbandverbiegung, die im In4d Kernniveauspektrum als Verschiebung des Maximums zu einer geringeren Bindungsenergie erkennbar wird. Die Ozonbehandlung, nach einer vorherigen Absättigung der In₂O₃ Oberfläche mit NO_x, erzeugt auch im UPS Spektrum keine Verschiebung des Spektrums (Abb. 5.19 c). Da sich der SEAL durch die zusätzliche Adsorption von Ozon nicht signifikant ändert, wird auch keine Änderung der Bandverbiegung hervorgerufen.

Um die Art der gebildeten Adsorbate zu bestimmen, wurden UPS Messungen des Valenzbandes gemacht. Die Resultate sind in Abb. 5.20 a) und b) dargestellt. Vergleichend ist das Valenzband nach Ozonwechselwirkung in die Abbildung integriert. Die Signaturen bei 5,7 eV und 10,8 eV im UPS-Valenzband (He II und He I) werden durch die NO_x Adsorption verstärkt. Dies sind die gleichen Signaturen, die nach der Wasseradsorption beobachtet wurden. Nach der Wechselwirkung von In₂O₃ mit Ozon ist zusätzlich eine Komponente bei ca. 4,5 eV erkennbar. Auch nach der Wechselwirkung von In₂O₃ mit NO_x werden hauptsächlich Sauerstoffadsorbate an die Oberfläche gebunden. Eine genauere Bestimmung der adsorbierten Spezies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Ergebnisse lassen jedoch vermuten, dass NO_x ein Elektron aus dem SEAL bindet und beispielsweise als NO⁻ an die Oberfläche angelagert wird.

5.6 Wechselwirkung mit Kohlenstoffmonoxid

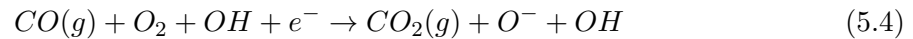
Im Vergleich zu der bisher betrachteten Wirkung von oxidierenden Gasen (O₂, O₃, NO_x) auf die elektronischen Eigenschaften von In₂O₃ soll vergleichend auch ein reduzierend wirkendes Gas untersucht werden. Als reduzierendes Gas wurde Kohlenstoffmonoxid ausgewählt.

In Abb. 5.21 sind analog zu den vorherigen Gaswechselwirkungen die O1s und In3d_{5/2} Kernniveaus sowie das Valenzbandspektrum mit vergrößerter Region des SEALs vor und nach der Wechselwirkung mit CO dargestellt. Für die NO_x und CO Wechselwirkung wurde eine andere Probe als für die vorherigen Ozon-, Sauerstoff- und Wasserwechselwirkung verwendet. Vergleichend sind in Abb. 5.21 die gemessenen XPS Spektren nach einer Ozonbehandlung der gleichen Probe dargestellt.

In der deutlichen Zunahme der Sauerstoffadsorbatkomponente in Abb. 5.21 ist deutlich erkennbar, dass CO zur Bildung sauerstoffhaltiger Oberflächenadsorbate beiträgt. Der Adsorbatanteil nach der CO Wechselwirkung ist mit 3,4 % deutlich höher als nach der Referenz-

Ozonbehandlung (2,2 %). Ein Signal des Kohlenstoffs (C1s Kernniveau) konnte in den XPS Messungen nicht detektiert werden.

Die SEAL Emission nahe der Fermienergie nimmt durch die Anlagerung von CO Adsorbaten leicht ab. Die Reduktion des SEALs durch CO ist deutlich geringer (relative SEAL Fläche ca. 0,48) als nach der Ozonbehandlung (relative SEAL Fläche ca. 0,17). Dennoch ist nach der Adsorption eines reduzierenden Gases zu erwarten, dass die SEAL Konzentration zunimmt. In Abb. 5.23 c) ist der Effekt von CO Adsorption auf die elektrische Leitfähigkeit von In_2O_3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Adsorption von CO zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des In_2O_3 führt. Die gemessene Änderung der Leitfähigkeit ist gering im Vergleich zu den Effekten der anderen Gase. Dennoch wird mit XPS ein Rückgang des SEAL beobachtet. Korotcenkov et al. [171] beobachtete einen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit von In_2O_3 während der Reaktion mit reduzierenden Gasen (H_2 und CO) bei leicht erhöhter Temperatur (100 °C bis 300 °C). Enthielt die umgebende Atmosphäre Wasser, so verstärkte sich dieser Effekt. Erklärt wird dies mittels der folgenden Reaktion:



CO bindet ein Atom eines an der Oberfläche befindlichen Sauerstoffmoleküls und wird als CO_2 von der Oberfläche desorbiert. Das verbleibende Sauerstoffatom bindet an die In_2O_3 Oberfläche und reduziert den SEAL. Wasser hat dabei eine katalytische Wirkung [171].

Vor der Gaswechselwirkung wurde die In_2O_3 Probe in Vakuum getempert. Dadurch wurde eine, im Rahmen der XPS Empfindlichkeit, adsorbatfreie Oberfläche erzeugt. Jedoch ist Wasser eine typische Verunreinigung in UHV Systemen. Es ist daher möglich, dass eine katalytische Reaktion des CO mit den Kammerwänden stattfindet.

Aufgrund der nur geringen Änderung auf die SEAL Konzentration, ist die Änderung der

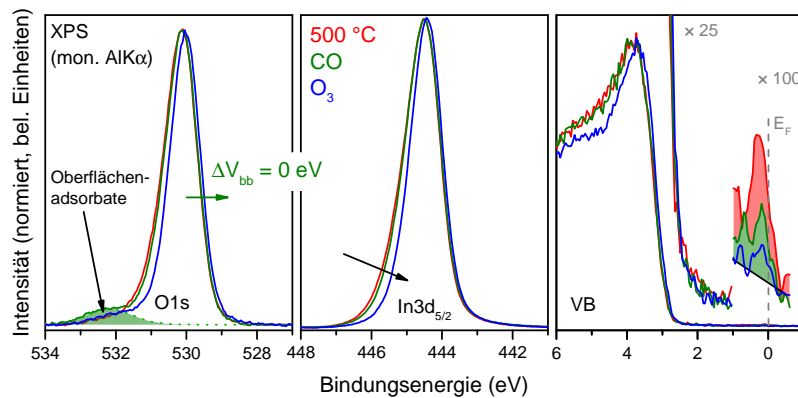


Abb. 5.21: XPS (mon. Al K α) O1s und In3d $_{5/2}$ Kernniveauspektren sowie Valenzbandmaximum mit Oberflächendefekten und OberflächenElektronenakkumulation der Vakuum getemperten Oberfläche und nach einer CO und O $_3$ Gaswechselwirkung.

Oberflächenbandverbiegung nur sehr gering. In den XPS Kernniveaus und Valenzbandspektren konnte keine Verschiebung nach der CO Wechselwirkung im Vergleich zu dem Zustand des vakuumgetemperten In_2O_3 beobachtet werden. Auch die Peakbreite ändert sich kaum. Erstaunlicherweise haben sich bei dieser Probe nach dem Tempern in Vakuum weniger Defektzustände, die an Emissionen in der Bandlücke des VB Spektrums erkennbar sind, ausgebildet. Die Probengröße der untersuchten In_2O_3 Stücken variierte recht stark, möglicherweise hat die Probengröße (und damit die Auflagefläche auf dem Probenhalter) einen Einfluss auf die Wärmeübertragung beim Tempern. Es wäre daher denkbar, dass die Tempertemperatur um bis zu 50°C von den angestrebten 500°C abweicht.

Um den Einfluss von CO auf die Anwendung von In_2O_3 als Ozonsensor zu untersuchen, wurde im Anschluss an die Experimente zur CO Wechselwirkung Ozon angeboten. Da von CO als reduzierendem Gas andere Effekte an der Oberfläche zu erwarten sind als von einem oxidierenden Gas wie Ozon, wurde das mehrstufige Experiment in veränderter Reihenfolge wiederholt. Dabei wurde die In_2O_3 Oberfläche zunächst durch die Adsorption von Ozon oxidiert und im Anschluss CO angeboten. Die wichtigsten XPS-Kenndaten aus diesen Experimenten sind in Abb. 5.22 zusammengestellt. Wie bereits bei den kombinierten Gaswechselwirkungen mit Wasser und Ozon ist in Abb. 5.22 die Abfolge der Experimente sowohl von rechts nach links, also auch von links nach rechts dargestellt:

- in Rot: (von links nach rechts): Vakuumtempern \rightarrow Kohlenstoffmonoxid \rightarrow Ozon
- in Blau: (von rechts nach links): Vakuumtempern \rightarrow Ozon \rightarrow Kohlenstoffmonoxid

In Abb. 5.22 a) ist das XPS Flächenverhältnis der Sauerstoffadsorbatkomponente zum Volumensauerstoff dargestellt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wird dafür der XPS O1s Kernniveauzustand ausgewertet. Sowohl Ozon als auch CO Adsorption führen zu einer Anlagerung sauerstoffhaltiger Adsorbate an die In_2O_3 Oberfläche. Der leichte Rückgang der sauerstoffhaltigen Adsorbate nach einer Ozonbehandlung der zuvor mit CO gesättigten In_2O_3 Oberfläche zeigt, dass ein Gasaustausch an der Oberfläche stattfindet. Mit CO wird eine deutlich höhere Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten erreicht als nach einer Ozonbehandlung. Der Rückgang der Adsorbate zeigt daher, dass CO zugunsten von Ozonadsorbaten von der Oberfläche verdrängt wird. Da dennoch mehr Adsorbate auf der Oberfläche sind, als nach der Ozonbehandlung der vakuumgetemperten Probe, scheint CO nicht vollständig verdrängt zu werden. Im Umkehrexperiment wird der Adsorbatgehalt durch das zusätzliche Angebot von CO im Vergleich zur vorherigen Ozonadsorption gesteigert. Da der Adsorbatgehalt der ausschließlich CO ausgesetzten Referenz nicht erreicht wird, ist auch nach diesem Doppel-Gasangebot von einem Adsorbatgemisch auf der Oberfläche auszugehen. Der Adsorbatgehalt ist abhängig von der Reihenfolge der Experimente, so wird nach $\text{CO} \rightarrow \text{O}_3$ mit 3,1 % ein höherer Anteil sauerstoffhaltiger Adsorbate detektiert als nach dem Experiment mit $\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}$ Angebot (2,6 %). Dies zeigt, dass das jeweils als zweites angebotene Gas nicht so viele

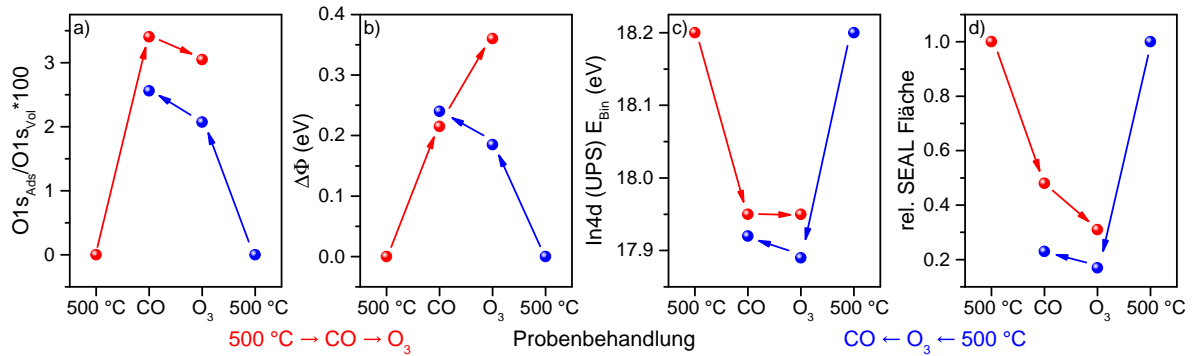


Abb. 5.22: Charakteristische chemische und elektronische Kennwerte der vakuumgetemperten In_2O_3 Oberfläche im Vergleich zu einer kombinierten Wechselwirkung mit CO und O_3 . In dem drei-stufigem Experimente wurde nach dem Tempern der Probe in Vakuum erst CO, im Anschluss O_3 angeboten, sowie das umgekehrte Experiment (erst O_3 , im Anschluss CO) durchgeführt. a) Sauerstoffadsorbatgehalt gemessen als Verhältnis des Flächeninhalts der $O1s$ Adsorbatkomponente zu dem der $O1s$ Volumenkomponente (aus dem XPS Spektrum); b) Änderung der Austrittsarbeit bezogen auf die Austrittsarbeit der vakuumgetemperten Oberfläche; c) Lage des $In4d$ Kernniveaus gemessen mit UPS (He II); d) Fläche der Emission nahe der Fermienergie, erzeugt durch die Oberflächenelektronen (SEAL), die ermittelten Flächen sind jeweils mit der Fläche der SEAL-Emission der vakuumgetemperten Oberfläche normiert.

Adsorbate verdrängen kann und sich auch nach der zweiten Gaswechselwirkung hauptsächlich Adsorbate des zuerst angebotenen Gases an der Oberfläche angelagert sind.

Sowohl CO als auch Ozon Adsorption führen zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit des In_2O_3 um ca. 0,2 eV (Abb. 5.22 b). Wie bereits angesprochen sind die quantitativen Effekte abhängig von der untersuchten Probe, auch bei nominell gleichen Wachstumsparametern. Daher ist die Erhöhung der Austrittsarbeit durch Ozonadsorption deutlich geringer als in Kapitel 5.3 beschrieben. Die Erhöhung der Austrittsarbeit, und damit des Oberflächendipols, indiziert die Ausbildung negativer Oberflächenadsorbate. Wird die Ozonbehandlung nach einer vorherigen Absättigung der In_2O_3 Oberfläche mit CO Adsorbaten durchgeführt, so wird die Austrittsarbeit weiter angehoben. Obwohl der Adsorbatanteil gesenkt wird, ist die Dipolwirkung der negativ geladenen Adsorbate stärker. Dies lässt vermuten, dass die CO-Adsorbate nur einfach negativ geladen sind, während nach einer Ozonbehandlung von der Anlagerung von O^- und O^{2-} ausgegangen wird. Im Fall einer CO Wechselwirkung wäre daher die Bildung von CO^- denkbar. Alternativ könnte es auch zu der oben beschriebenen Reaktion mit dem Restgas der Vakuumanlage geben:



In diesem Fall würde Sauerstoff als O^- an die Oberfläche anbinden. Das Elektron zur Ionisierung liefert der SEAL des In_2O_3 . In XPS ist kein auswertbares Signal vom $C1s$ Kernniveau detektierbar. Bei der sehr geringen Oberflächenbedeckung ist dies kein Zeichen für die

Desorption des Kohlenstoffs. Die Kohlenstoffkonzentration der Oberflächenadsorbate könnte auch unterhalb der Nachweisgrenze der XPS Messung liegen.

In Abb. 5.22 d) ist die relative Änderung der Fläche der XPS-SEAL Emission nahe der Fermienergie dargestellt. Der durch CO Adsorption reduzierte SEAL wird durch die zusätzliche Reaktion der Oberfläche mit Ozon weiter verarmt. Dies stimmt mit den Beobachtungen aus der Änderung der Austrittsarbeit überein: Wenn an der Oberfläche mehrfach negativ geladene Ionen gebildet werden (durch Bindung von freien Oberflächenelektronen des In_2O_3), so werden trotz Rückgang der sauerstoffhaltigen Oberflächenadsorbate mehr Elektronen aus dem SEAL gebunden. Dennoch ist die Verarmung des SEALs größer, wenn vor der Ozonbehandlung keine andere Gaswechselwirkung stattgefunden hat. Der durch Ozon stark verarmte SEAL kann durch eine nachträgliche Adsorption von CO minimal wieder hergestellt werden. So steigt die relative SEAL Fläche durch CO Adsorption von 0,17 auf 0,23. Reagiert CO mit den zuvor an die Oberfläche adsorbierten Sauerstoffionen, so bildet sich CO_2 unter Freigabe eines Elektrons des SEALs. Das CO_2 könnte als neutrales Adsorbat auf der Oberfläche anbinden oder von der Oberfläche desorbieren.

Konsequenterweise ist bei der geringen Änderung der SEAL Konzentration auch kaum eine Änderung der Bandverbiegung durch die zweite Gaswechselwirkung zu beobachten. In Abb. 5.22 c) ist entsprechend die Energie des In4d (UPS) Peakmaximums für die unterschiedlichen Oberflächenpräparationen dargestellt.

Zur besseren Einschätzung der Oberflächenadsorbate wurden ebenfalls UPS (He II und He I) Messungen der Valenzbandzustände durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 5.23 a) und b) dargestellt. Die durch Ozonadsorption beobachteten Signaturen sind bei dieser Probe, im Vergleich zu der in Kapitel 5.3 diskutierten Probe, leicht verschoben. So liegen die Signaturen bei 10,8 eV, 5,5 eV und 4,0 eV (im Vergleich zu 10,8 eV, 5,8 eV und 4,5 eV). Der Vergleich der Valenzbänder beider Proben im vakuumgetemperten Zustand zeigt, dass bei der zweiten Proben der Einsatz des Spektrums am VBM deutlich steiler ist und der Zustand bei 4,0 eV deutlich stärker ausgeprägt ist. Dies scheint ein Effekt des veränderten Wachstums der Schichten zu sein, der durch die bereits diskutierte Parameteroptimierung nicht vermieden werden konnte. Das durch die Ozonbehandlung dieser Zustand abhängig von der Lage bei der zuvor sauberen In_2O_3 Oberfläche überhöht wird, ist ein Zeichen dafür, dass dieser Teil des adsorbierten Sauerstoffs einen Adsorptionsplatz füllt, der auch von Sauerstoff des In_2O_3 besetzt wird. Ein Teil des Sauerstoffs scheint sich daher an der Oberfläche in das Kristallgitter des In_2O_3 zu integrieren.

Nach der CO Wechselwirkung sind vor allem die Signaturen bei 10,8 eV und 5,5 eV ausgeprägt. Brinzari et al. [41] beobachteten nach der Adsorption von CO auf $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ bei 160 °C bis 450 °C hauptsächlich eine Komponente bei 4,0 eV. Die Motivation dieser Arbeit ist die Anwendung von In_2O_3 als Raumtemperaturgassensor. Daher wurde im Gegensatz zu der Arbeit von Brinzari die Reaktion von CO bei Raumtemperatur untersucht. Es wäre denkbar,

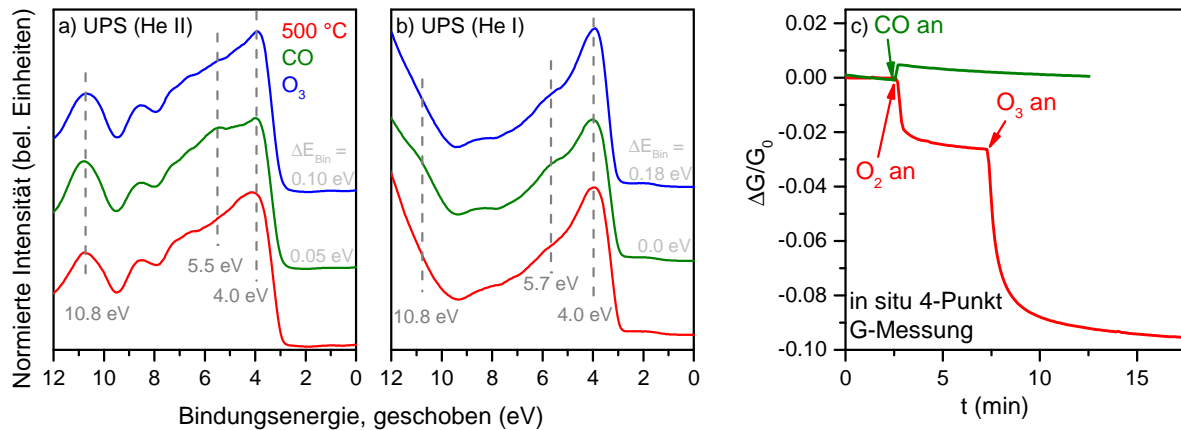


Abb. 5.23: UPS (He II und He I) Valenzbandspektren von in Vakuum getemperten In_2O_3 und nach CO bzw. O_3 Adsorption. Die Energieskala der In_2O_3 Proben nach der Gaswechselwirkung wurden um die beobachtete Bandverbiegung verschoben, um eine bessere Vergleichbarkeit der UPS-Valenzbandstrukturen zu erreichen.

das abhängig von der Temperatur unterschiedliche (Kohlenstoff-)Oxide an die In_2O_3 Oberfläche anlagern. Die beobachteten Signaturen nach Sauerstoff- oder Wasserwechselwirkung der von Brinzari beschriebenen Proben und der in dieser Promotion untersuchten Schichten stimmen sehr gut überein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Schichten sich im Hinblick auf die Gaswechselwirkung ähnlich verhalten. Die Abweichungen bei der CO Gaswechselwirkung können, neben der veränderten Reaktionstemperatur, weitere Gründe haben. Die von Brinzari untersuchten In_2O_3 Schichten sind nach einem reinigendem Tempern in Vakuum zusätzlich bei 250°C in Sauerstoff getempert, um als Ausgangszustand keine stark reduzierte Oberfläche zu verwenden. Bei diesen Experimenten ist also davon auszugehen, dass ausreichend Sauerstoff auf der Probenoberfläche (bzw. der Probenhalterung) ist, um die oben beschriebene Reaktion von Sauerstoff mit CO zu erzeugen. Es ist also sowohl in dem Paper als auch in dieser Arbeit denkbar, dass zusätzlich zu CO Sauerstoff an die Oberfläche gebunden wird.

5.7 Vergleich der Gaswechselwirkung

Alle in dieser Studie untersuchten Gaswechselwirkungen mit Sauerstoff, Ozon, Wasser, Stickstoffmonoxid, Kohlenstoffmonoxid und reaktivem Sauerstoff in Form einer Plasmabehandlung führen zur Anlagerung sauerstoffhaltiger Oberflächenadsorbate. Die erreichte Oberflächenbedeckung hängt dabei vom Gas und der untersuchten Probe ab. So wurde auch bei nominell unter gleichen Wachstumsparametern hergestellten Schichten leichte Unterschiede im Gaswechselwirkungsverhalten beobachtet. Wie erwartet, wird die höchste Sauerstoffbedeckung nach einer Sauerstoffplasmabehandlung erreicht.

Bei einem Gasangebot ohne zusätzliche Aktivierung der Gasmoleküle ist die Bedeckung nach einer Wasserwechselwirkung signifikant höher, als nach dem Ozon- oder Sauerstoffangebot. Die Adsorbatbedeckung nach CO oder NO_x Wechselwirkungen bewegt sich dazwischen. Dies ist ein Zeichen dafür, dass nicht nur Sauerstoff an die Oberfläche anlagert, sondern auch Wasserstoff (bzw. Kohlenstoff oder Stickstoff), auch wenn dies nicht direkt mit PES nachgewiesen werden kann. Positiv geladene Wasserstoffionen an der In₂O₃ Oberfläche sorgen für einen Ladungsausgleich zu den negativ geladenen Sauerstoffadsorbaten an der Oberfläche, sodass eine höhere Bedeckung erreicht werden kann.

Die Sauerstoffplasmabehandlung führt zur vollständigen Verarmung des leitfähigen Oberflächenelektronenkanals und zu einer Änderung des Oberflächenbandverlaufs. Aus der ursprünglichen Abwärtsbandverbiegung von Valenz- und Leitungsband wird eine Aufwärtsbandverbiegung. Die Änderung der Bandverbiegung durch die Anlagerung von Oberflächenadsorbaten in Folge einer Gaswechselwirkung sind deutlich geringer. Dadurch wird lediglich die Stärke der Abwärtsbandverbiegung beeinflusst. Die oxidierend wirkenden Gase Sauerstoff, Ozon und Stickstoffmonoxid erzeugen eine Abnahme des SEALs und eine Reduktion der Abwärtsbandverbiegung. Dadurch wird die Oberflächenleitfähigkeit der Schichten gesenkt, was zu einer reduzierten Gesamtleitfähigkeit des In₂O₃s führt. Diese Änderung wird bei den Halbleitersensoren als Messgröße erfasst. Auch Kohlenstoffmonoxid wirkt oxidierend auf die zuvor in Vakuum getemperte (und damit stark reduzierte) In₂O₃ Oberfläche. Wasser hat kaum Einfluss auf die Oberflächenbandverbiegung und den SEAL im Vergleich zur in Vakuum getemperten In₂O₃ Oberfläche, mit der leichten Tendenz den SEAL und die Abwärtsbandverbiegung zu verstärken. Diese Erkenntnisse sind entscheidend für die Anwendung als Gassensor, so erklären sie den Einfluss von Wasser auf die Sensitivität von In₂O₃ Sensoren [160] und die Querempfindlichkeit der Sensoren auf beispielsweise NO_x [93].

In Abb. 5.24 ist der Zusammenhang zwischen der Änderung der Bandverbiegung und der Adsorbatbedeckung dargestellt. Die Änderung der Bandverbiegung wurde als Änderung der energetischen Position des In4d Kernniveaus im UPS (He II) Spektrum bezogen auf die zuvor vakuumgetemperte Oberfläche ermittelt. Positive Werte markieren eine Reduktion der Oberflächenabwärtsbandverbiegung, negative Werte indizieren eine stärkere Abwärtsbandverbiegung. Als repräsentative Größe für die Adsorbatbedeckung wurde das Verhältnis der XPS-O1s Kernniveaustände der Adsorbate zum Volumen berechnet. Die unterschiedlichen Farben markieren das jeweils angebotene Gas.

Es fällt auf, dass Wasser als einziges der untersuchten Gase zu einer stärkeren Abwärtsbandverbiegung von VB und LB an der Oberfläche führt. Gleichzeitig wird bei dem Angebot von Wasser die höchsten Oberflächenbedeckung erreicht. Dies zeigt, dass Wasser kein Sensorsignal hervorruft, jedoch die Anbindung anderer Gase (z.B. Ozon) und damit deren Signal hemmt.

In der Betrachtung aller oxidierend wirkenden Gase fällt auf, dass mit zunehmender Ober-

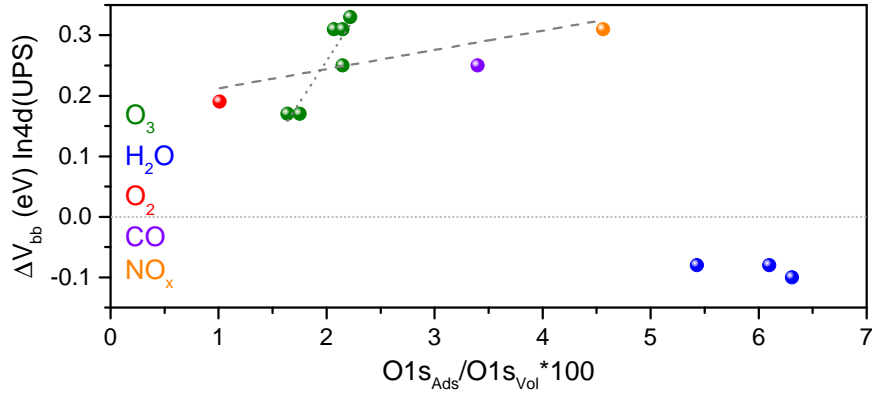


Abb. 5.24: Zusammenhang zwischen der Änderung der Oberflächenbandverbiegung und der Adsorbatbedeckung der Oberfläche für unterschiedliche Gaswechselwirkungen mit $\text{In}_2\text{O}_3(111)$.

flächenbedeckung die Änderung der Bandverbiegung steigt. Dies zeigt, dass die durch Adsorbate gebundenen Elektronen des SEALs direkt mit der Anzahl der Oberflächenadsorbate korrelieren und eine höhere Konzentration der Adsorbate auch zu einer stärkeren Reduktion des SEALs und damit der elektrischen Leitfähigkeit führen. Die Ozonwechselwirkung wurde umfassender untersucht, daher sind für diese Gaswechselwirkung mehr Datenpunkte vorhanden. Die große Schwankung wird auch durch die Analyse unterschiedlicher Probenstücken verursacht. Es wurde bereits diskutiert, dass auch nominell gleich gewachsene In_2O_3 Schichten ein leicht verändertes Verhalten hinsichtlich der Gaswechselwirkung zeigen. Die unterschiedlichen Datenpunkte zur Ozonwechselwirkung von In_2O_3 zeigen ebenfalls einen Zusammenhang zwischen Oberflächenbedeckung und Änderung der Bandverbiegung. Hier führen bereits kleine Änderungen in der Oberflächenbedeckung mit Ozonadsorbaten zu einer starken Änderung der Oberflächenbandverbiegung. Dies kann ein Zeichen dafür sein, dass der Ladungstransfer bei der Ozonbehandlung sich von den anderen untersuchten Gasen unterscheidet. Bei CO und NO_x Wechselwirkung wird wahrscheinlich pro angelagertem sauerstoffhaltigen Adsorbat nur ein Elektron aus dem SEAL gebunden, während bei der Wechselwirkung mit Ozon auch zwei Elektronen pro adsorbiertem Sauerstoffatom gebunden werden können.

Die im UPS-Valenzband beobachteten Signaturen durch die Gaswechselwirkung waren für die unterschiedlichen Gaswechselwirkungen sehr ähnlich: es wurden jeweils Signaturen bei ca. $10,8 \text{ eV}$ und $5,6 \text{ eV}$ beobachtet. Nur für Sauerstoff- und Ozonanlagerung wurde zusätzlich ein Zuwachs bei ca. $4,3 \text{ eV}$ detektiert, der auch eine Verstärkung eines In_2O_3 Zustands sein könnte.

Die Austrittsarbeit wird durch die Gasanlagerung, mit Ausnahme von Wasser, erhöht. Dies deutet auf die Anlagerung negativ geladener Sauerstoffspezies hin. Bei Wasser deutet die Änderung der Austrittsarbeit auf die Anlagerung positiver Oberflächenadsorbate hin. In diesem Fall hat Wasserstoff scheinbar einen großen Einfluss.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf grundlegenden Untersuchungen der Gaswechselwirkung mit $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Oberflächen. Motiviert wird dies durch die Anwendung von In_2O_3 als Halbleitersensor. Um ein Modell für die Wechselwirkung der Sensoren mit Gasen zu erarbeiten, wurden Modellschichten reduzierter Komplexität untersucht. Entgegen der in der Sensorik üblichen polykristallinen Schichten wurden texturierte und einkristalline $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Schichten analysiert.

Es zeigte sich, dass sowohl die Wachstumsmethode (PAMBE oder MOCVD), als auch die Kristallinität (einkristallin oder texturiert) – eingestellt durch das verwendete Substrat (YSZ bzw. Al_2O_3) – kaum Einfluss auf die mittels PES ermittelten elektronischen Oberflächeneigenschaften des In_2O_3 haben. Im Initialzustand weisen alle untersuchten Proben eine Oberflächenelektronenakkumulation auf. Das Dotieren von In_2O_3 mit einem Elektronenakzeptor (Magnesium oder Nickel) führt zu einer Reduktion der Volumenladungsträgerkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit. Gleichzeitig wird die Oberflächenelektronenkonzentration mit zunehmenden Dotierungsgehalt leicht gesenkt. Dies führt auch zu einer Abnahme der Oberflächenleitfähigkeit.

Zur Untersuchung der Gaswechselwirkungen wurde texturiertes, mittels PAMBE gewachsenes UID In_2O_3 ausgewählt. Aus der Kombination von in situ Widerstandsmessungen und umfassenden PES Studien wurde der Brückenschlag zwischen den elektronischen Oberflächeneigenschaften und einer realen Messgröße von Halbleitersensoren, dem Widerstand, erreicht.

Zur Charakterisierung der Effekte von Sauerstoffadsorbaten auf die chemischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften von In_2O_3 wurde zunächst die Wechselwirkung mit reaktiven Sauerstoffspezies, in Form einer Sauerstoffplasmabehandlung, untersucht. Die Sauerstoffplasmabehandlung führt zu einer Oberflächenbedeckung mit Sauerstoffadsorbaten von 0,7 bis 1,0 ML. Durch die Adsorbate wird der SEAL vollständig verarmt, eine Oberflächenaufwärtsbandverbiegung wird beobachtet. Das Absättigen des SEALs führt zu einer Unterdrückung der Oberflächenleitfähigkeit und damit zu einer deutlichen Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit der In_2O_3 Schicht. Nach einer Sauerstoffplasmabehandlung reagiert der Sensor nicht mehr auf oxidierende Gase [84].

Die Adsorption von oxidierend wirkenden Gasen (Ozon, Sauerstoff, Stickstoffmonoxid) zeigt tendenziell die gleichen Effekte auf die elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von In_2O_3 wie die Sauerstoffplasmabehandlung, jedoch schwächer ausgeprägt. Experimentell wurde eine Reduktion des SEALs im XPS Valenzbandspektrum be-

obachtet, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der Schicht gesenkt wird. Dies wurde mittels in situ 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung bestimmt.

Der Einfluss von Wasseradsorbaten auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften des In_2O_3 ist deutlich geringer. Die Wechselwirkung mit Wasser führt zu einem minimalen Anstieg des SEALs sowie zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Wasser blockiert Adsorptionsplätze, sodass die Reaktion oxidierender Gase mit der In_2O_3 Oberfläche durch ein Angebot von Wasser (bzw. Luftfeuchte) gehemmt wird.

Mittels UPS wurden die Änderung der Austrittsarbeit nach den Gaswechselwirkungen bestimmt. Außer Wasser erzeugen alle untersuchten Gase einen Anstieg der Austrittsarbeit. Der stärkste Anstieg der Austrittsarbeit wurde nach der DBD Sauerstoffplasmabehandlung der In_2O_3 Schichten beobachtet. Die Änderung der Austrittsarbeit wird durch eine Änderung der Oberflächenbandverbiegung und einer Änderung des Oberflächendipolmoments durch geladene Adsorbate erzeugt. Mittels UPS ist nur die Messung der Austrittsarbeiten nach der Gaswechselwirkung und nicht während des Gasangebots möglich. Mit Hilfe einer Kelvinsonde kann auch die Änderung der Austrittsarbeit während der Gaswechselwirkung gemessen werden (vgl. Anhang C).

Mit Hilfe der experimentellen Befunde, konnte ein Modell entwickelt werden, das die Unterschiede in der Wechselwirkung von In_2O_3 mit Ozon und anderen oxidierenden Gasen (sowie Wasser) in der Anzahl der pro Adsorbat gebundenen Oberflächenenergieelektronen identifiziert. Experimentell wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der Adsorbatbedeckung und der Änderung der Oberflächenbandverbiegung (bzw. des SEALs) beobachtet. Über die Art der Adsorbate (atomar/molekular, Oxidationsstufe, etc.) kann jedoch nur spekuliert werden. Für die Adsorption von Wasser an $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ gibt es bereits experimentell unterstützte Theorien [163], dass Wasser an der Oberfläche dissoziiert und sowohl O, als auch OH an die In_2O_3 Oberfläche adsorbiert werden. Über die Ladung dieser Oberflächenadsorbate wurde in der Veröffentlichung keine Aussage getroffen. Zur Interpretation der mit UPS gemessenen Valenzbandsignaturen durch die adsorbierten Gase wären DFT Rechnungen hilfreich, um einen Vergleich zwischen dem Experiment und einer mikroskopischen Modellierung zu ermöglichen.

Andere Studien [31, 33] beobachten eine Empfindlichkeit von In_2O_3 gegenüber weiteren Gasen, beispielsweise Aceton und Ethanol. Da in dieser Arbeit eine Auswahl an Gaswechselwirkungsreaktionen getroffen werden musste, konnte nicht überprüft werden, ob das erstellte Modell auch auf weitere Gase anwendbar ist. Dies wäre ein interessanter Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Anhang A

Einfluss der Magnesiumdotierung auf texturierte In_2O_3 Schichten

Der Einfluss der Magnesiumdotierung auf einkristalline Schichten (auf YSZ(111) Substraten) wurde in Kapitel 4.2 diskutiert. Ergänzend sollen hier die Ergebnisse für texturiertes In_2O_3 (auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Substraten), gewachsen mittels PAMBE, dargestellt werden. Für die einkristallinen Proben wurde das Problem festgestellt, dass bei hohen Dotierungsgehalten nach dem RTA in Sauerstoff die Leitfähigkeit der Proben so weit gesenkt wurde, dass es zu Aufladungseffekten während der PES Messungen kommt. Daher werden in diesem Abschnitt die texturierten Proben ohne RTA in Sauerstoff gezeigt.

In Tab. A.1 sind die Probennummerierungen aus Kapitel 4.2 fortgesetzt und jeweils der Mg-Gehalt der Proben zusammengestellt. Der Dotierungsgehalt wurde mittels SIMS ermittelt.

Nr.	N_{Mg} (cm^{-3})	Substrat/Kristallinität	Wachstumsmethode
(VI)	...	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ /texturiert	PAMBE
(VII)	4×10^{17}	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ /texturiert	PAMBE
(VIII)	2×10^{18}	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ /texturiert	PAMBE
(IX)	1×10^{20}	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ /texturiert	PAMBE
(X)	5×10^{20}	$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ /texturiert	PAMBE

Tab. A.1: Wachstumsmethode, Mg Konzentration N_{Mg} , Substrat und Kristallstruktur der untersuchten In_2O_3 Schichten.

In Abb. A.1 ist der Einfluss des Magnesiumgehalts auf die Lage der Kernniveaus und des Valenzbandmaximums (gemessen mittels XPS) sowie auf die Austrittsarbeit (gemessen mit UPS) von texturiertem In_2O_3 dargestellt. Die mit (VI) bis (X) nummerierten Proben unterscheiden sich in ihrem Mg-Gehalt, mit steigender Probennummer steigt auch der Mg-Gehalt. Die bei den einkristallinen Proben beobachteten Effekte – Verschiebung der Kernniveaus und des VBM zu niedrigeren Bindungsenergien und kaum Einfluss auf die Austrittsarbeit bei steigendem Mg-Gehalt – können auch bei den texturierten $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Schichten beobachtet werden.

Die in Abb. A.1 beobachtete starke Reduktion der Austrittsarbeit bei der höchsten Mg-Konzentration (Probe (X)) kann auf leichte Aufladungseffekte zurückgeführt werden. So ist im HeII Spektrum auch das In4d Kernniveau um 0.3 eV der Probe (X) im Vergleich zu

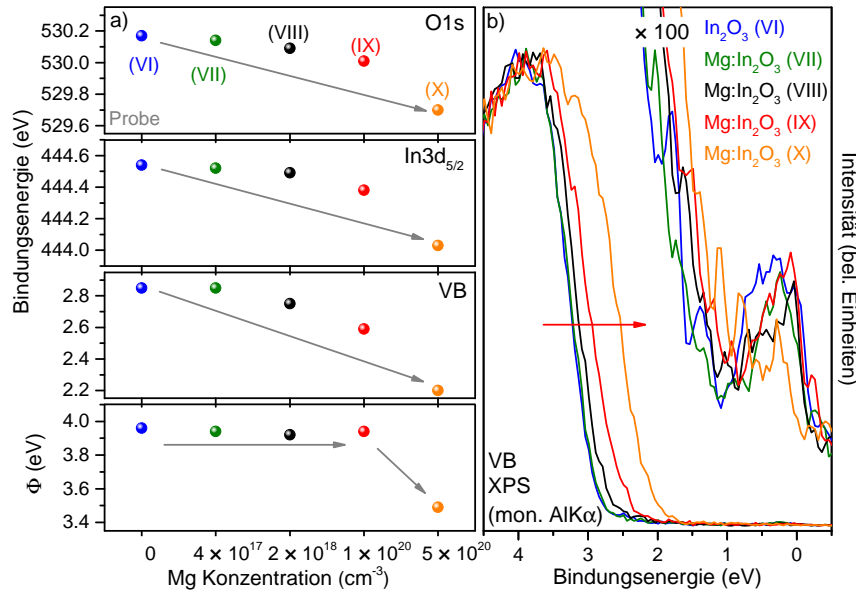


Abb. A.1: Einfluss des Mg-Gehaltes auf die elektronischen Oberflächeneigenschaften von texturiertem $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ gewachsen mittels PAMBE mit unterschiedlichem Mg-Gehalt (UID, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)

Probe (VI) verschoben zu geringerer E_{Kin} (höhere E_{Bin} , gegenläufig zum in den XPS Messungen beobachtetem Effekt der Verschiebung zu niedrigeren E_{Bin} - spricht für eine Aufladung in den UPS Messungen). Weiterhin wird die Austrittsarbeit stark von den Oberflächenadsorbaten bestimmt. Alle Proben wurden nach dem Transport in Luft ohne weitere Oberflächenpräparation gemessen, leichte Schwankungen in der Austrittsarbeit können demnach auch an leicht unterschiedlichen Gehalten der kohlenstoff- und sauerstoffhaltigen Oberflächenadsorbate liegen.

Bei der Betrachtung der absoluten energetischen Lage der Kernniveaus und des VBM bei unterschiedlichen Mg-Gehalten fällt auf, dass die Änderung der Bandverbiegung bei den texturierten Proben bei gleichem Mg-Gehalten stärker ist, als bei den entsprechenden einkristallinen Proben. In Abb. A.2 a) sind die Energien des VBM von UID und mit 10^{20} cm^{-3} Mg dotiertem In_2O_3 von einkristallinen und texturierten Schichten verglichen. Während bei der einkristallinen Probe das VBM um 0,14 eV durch die Dotierung zum Fermi-niveau schiebt, sind dies bei der texturierten Probe 0,26 eV. Dieser beobachtete Effekt kann mehrere Ursachen haben. In der Literatur wurde gezeigt, dass ein Temperschnitt in Sauerstoff notwendig ist, um intrinsische Donatoren zu kompensieren und den Effekt der Dotierung zu erreichen [77]. Die intrinsischen Elektronendonatoren sind im Wesentlichen Sauerstofffehlstellen im Gitter und an der Oberfläche (freie Oberflächenbindungen). Die Ausprägung dieser Defekte (und deren kompensierende Wirkung auf Akzeptordotierung), kann von der Kristallinität der untersuchten Schichten abhängen.

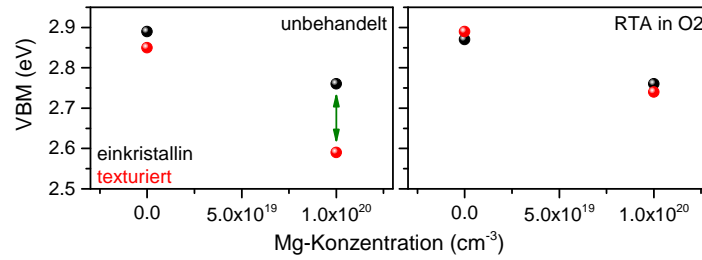


Abb. A.2: Einfluss der Mg-dotierung und Morphologie der In_2O_3 Schicht auf die Lage des XPS-VBM von unbehandeltem und in Sauerstoff getemperten In_2O_3

Abb. A.2b) zeigt im Vergleich die energetische Lage des VBM für einkristallines und texturiertes In_2O_3 (UID und ca. 10^{20} cm^{-3} Mg-Gehalt) nach einem RTA in Sauerstoff. Die Energie des VBM des UID In_2O_3 ist nahezu unbeeinflusst durch das RTA in Sauerstoff oder die Texturierung, das VBM liegt für alle Proben bei ca. $2,9 \text{ eV}$. Die vor dem RTA beobachtete Diskrepanz zwischen der Lage des VBM der einkristallinen bzw. texturierten Mg-dotierten Schicht, kann nach dem RTA nicht mehr beobachtet werden. Die energetische Lage der texturierten, Mg-dotierten In_2O_3 Schicht nähert sich deutlich der Position des VBMs der einkristallinen Probe an. Dies ist ein Zeichen dafür, dass durch das RTA in Sauerstoff Fehlstellen im Gitter besetzt werden, sodass die Wirkung der Mg-Dotierung unabhängig von der Morphologie der Schichten gleich ausgeprägt ist.

Anhang B

Berechnung der Oberflächenbedeckung

Die Berechnung der Oberflächenbedeckung erfolgte analog dem in [123] vorgestellten Modell. Das Modell betrachtet eine unvollständig geschlossene Adsorbatschicht B auf einem Substrat A bis zu einer Bedeckung von einer Monolage. Die Dicke der Adsorbatschicht d entspricht der Bindungslänge des Adsorbats zum Oberflächenatom. Die Intensität der Volumenschicht I_A bzw. der Adsorbatschicht I_B berechnen sich dabei wie folgt [172, 173]:

$$I_A = (1 - \vartheta) \cdot I_A^\infty + \vartheta \cdot I_A^\infty \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B \cdot \cos\theta}\right) \quad (\text{B.1})$$

$$I_B = \vartheta \cdot I_B^\infty \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B \cdot \cos\theta}\right)\right) \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist ϑ die Oberflächenbedeckung in Monolagen, λ_B die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Schicht B (abhängig von der Energie E der Elektronen) und θ der Emissionswinkel der gemessenen Elektronen. Die Gleichung gilt jedoch nur für $\vartheta < 1$ (unvollständige Bedeckung).

Das Verhältnis beider Intensitäten wird im Experiment als Flächenverhältnis bestimmt. Es gilt:

$$\frac{O1s_{Ads}}{O1s_{Vol}} = \frac{I_B}{I_A} = \frac{\vartheta \cdot I_B^\infty \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B \cdot \cos\theta}\right)\right)}{(1 - \vartheta) \cdot I_A^\infty + \vartheta \cdot I_A^\infty \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B \cdot \cos\theta}\right)} \quad (\text{B.3})$$

Dabei präsentieren I_B^∞ und I_A^∞ die theoretischen Intensitäten von homogenen, unendlichen dicken Schichten. Das Verhältnis I_B^∞ zu I_A^∞ ist definiert als [173]:

$$\frac{I_B^\infty}{I_A^\infty} = \frac{\sigma_B \cdot L_B \cdot N_B \cdot \lambda_B \cdot E_A}{\sigma_A \cdot L_A \cdot N_A \cdot \lambda_A \cdot E_B} \quad (\text{B.4})$$

mit σ als Streuquerschnitt, L als Winkelabhängigkeit der Emission eines Elektrons und N als Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen. L kann berechnet werden als:

$$L_A = 1 + \frac{1}{2} \cdot \beta_A \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \sin^2\gamma - 1\right) \quad (\text{B.5})$$

mit β_A als Konstante, abhängig vom Kernniveau, aus dem das Elektron herausgelöst wurde

und γ als Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und detektiertem Elektronenstrahl. Bei der verwendeten Apparatur ist dieser Winkel 80° .

Für die Berechnungen aus Kapitel 5.1 wurden die Parameter aus Tabelle B.1 verwendet.

	O1s _{Ads}	O1s _{Vol}	In3d	Quelle
σ	0,04	0,04	0,3095	[174]
β	2	2	1,207	[174]
$N \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$1,66 \times 10^{29}$	$4,6 \times 10^{28}$	$3,1 \times 10^{28}$	–
$\lambda \text{ (nm)}$	1,88	1,88	2,001	[172]
$E_{Kin} \text{ (eV)}$	956	956	1040	–
$d \text{ (nm)}$	0,218	–	–	[43]

Tab. B.1: *Kenndaten von In_2O_3 zur Abschätzung der Oberflächenbedeckung*

Über die Gitterkonstante $a_0 = 1,0118 \text{ nm}$ [43] wurde die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen abgeschätzt. Das Volumen der Einheitszelle berechnet sich als:

$$V = a_0^3 \quad (\text{B.6})$$

Mit 32 In Atomen bzw. 48 O Atomen pro Einheitszelle [45] lassen sich N_{In} und $N_{O,Vol}$ berechnen.

Um die atomare Dichte der Oberflächenadsorbate zu bestimmen, wird zunächst die Fläche einer Einheitszelle in (111) Orientierung bestimmt als:

$$A_{\text{In}_2\text{O}_3(111)} = a_0^2 \cdot \sin(60^\circ) \quad (\text{B.7})$$

Pro Einheitszelle sind 16 In Atome an der (111) Oberfläche [48], die als potentielle Bindungsplätze für die Sauerstoffadsorbate zur Verfügung stehen. Abhängig von der Lage der In-Atome können sie unterschiedlich viele Adsorbate binden. Vereinfacht wird im Mittel von 2 freien Bindungen pro In-Atom ausgegangen. Die atomare Dichte berechnet sich dann als:

$$N_{O,Ads} = \frac{32}{A_{\text{In}_2\text{O}_3(111)} \cdot d} \quad (\text{B.8})$$

Dabei wird d abgeschätzt über die Bindungslänge der Sauerstoff-Indium-Bindung im Kristallgitter.

Anhang C

Ergänzende Studien zum In-Aufdampfen, ECV und Kelvinsondenmessungen

Neben der Charakterisierung der elektronischen Oberflächeneigenschaften des In_2O_3 mit PES wurden weitere Messmethoden getestet. Weiterhin wurde auch ein schnelles Indium Aufdampfen und anschließendes Sublimieren als Methode zur Oberflächenpräparation untersucht. Da die Ansätze aus verschiedenen Gründen nicht weiter verfolgt wurden, sollen sie an dieser Stelle zumindest kurz vorgestellt werden.

Schnelles Indium Auf- und Abdampfen

Zur Präparation der Oberflächen wurden Testmessungen zum Effekt eines schnellen Indium Auf- und Abdampfens auf die In_2O_3 Oberflächen durchgeführt. Das Experiment bestand aus 2 Aufdampfschritten, jeweils gefolgt von einem In-Abdampfschritt bei erhöhter Temperatur.

Die entsprechenden XPS Ergebnisse sind in Abb. C.1 gezeigt. Untersucht wurde hierbei die in dieser Arbeit schon an mehreren Stellen diskutierte mittels MOCVD gewachsene Probe. Im O1s Kernniveau ist erkennbar, dass die Schulter bei höheren Bindungsenergien nach dem In-Aufdampfen im Vergleich zu der zuvor in UHV getemperten Oberfläche leicht abnimmt. Durch das Auf- und Abdampfen des Indiums können restliche Sauerstoffadsorbate an das aufgedampfte In gebunden werden und beim folgenden Heizschritt leichter von der Oberfläche desorbiert werden oder in den In_2O_3 Kristall eingebaut werden. Es wurde bereits gezeigt, dass In in Abwesenheit von Sauerstoff die Oberfläche von In_2O_3 ätzt [80]:



Im Valenzbandspektrum (Abb. C.1) zeigt sich, dass durch das In-Ätzen besetzte elektronische Zustände in der Bandlücke des In_2O_3 aufgrund von Defekten an der Oberfläche erzeugt werden. Da der Effekt der Oberflächenreinigung relativ gering ist, wurde dieser Ansatz zur Probenpräparation in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt. Des Weiteren werden zum Abdampfen des In höhere Temperaturen benötigt, als die einkristallinen Proben schadensfrei überstehen.

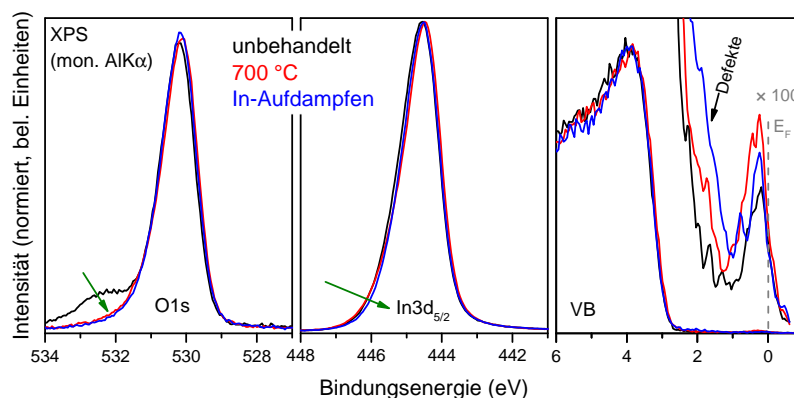


Abb. C.1: XPS (mon. $AlK\alpha$) $O1s$ und $In3d_{5/2}$ Kernniveauspektrum sowie Valenzbandspektrum von MOCVD gewachsenem In_2O_3 vor und nach dem Auf- und Abdampfen von Indium.

Elektrochemische Kapazitäts-Spannungsspektroskopie

Ein Fokus der Arbeit liegt in der Untersuchung des Einflusses von Gasadsorption auf den SEAL. Die Verarmung des SEALs kann, neben PES, auch mittels elektrochemischer Kapazitäts-Spannungsspektroskopie (ECV) beobachtet werden. Die Ergebnisse zu den ersten Testmessungen dazu sind in Abb. C.2 dargestellt. Die Messungen entstanden am „Wafer Profiler CVP21“ unter Verwendung von 1 molarer $InCl_4$ Lösung in deionisiertem Wasser. Um eine gute Kontaktierung der Proben sicher zu stellen, wurden die Proben mit metallischen In-Kügelchen kontaktiert. Die Spannung wurde in Bezug auf eine gesättigte Kalomel Elektrode (SCE, engl. saturated calomel electrode) bei Raumtemperatur gemessen.

Vasheghani Farahani [175] zeigten für Sb-dotiertes SnO_2 , dass der Verlauf der inversen Kapazität in Abhängigkeit der gemessenen Spannung flacher verläuft, wenn die Konzentration der Oberflächenenergie höher ist. Das gleiche Verhalten zeigt in Abb. C.2 die untersuchte In_2O_3 Schicht. Wird der SEAL durch die Sauerstoffplasmabehandlung verarmt, so wird ein stärkerer Anstieg beobachtet. Für eine Quantifizierung der qualitativen Aussagen, wären theoretische Simulationen notwendig.

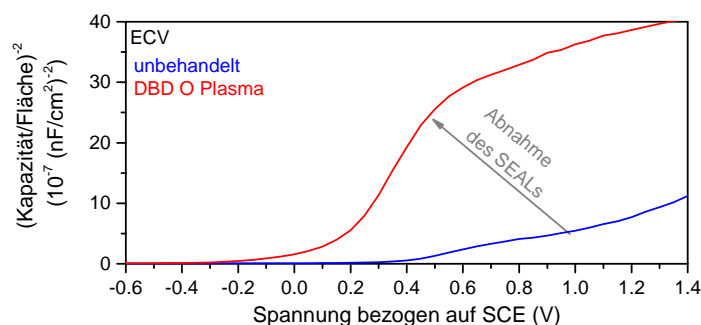


Abb. C.2: ECV Messungen an unbehandelten In_2O_3 und DBD Sauerstoffplasmabehandeltem In_2O_3 .

Kelvinsondenmessungen

Die Änderung der Austrittsarbeit wurde in dieser Arbeit mit Hilfe von UPS Messungen bestimmt. Mittels UPS wird Φ nach der Gaswechselwirkung in Vakuum gemessen, das bedeutet, ein Gleichgewichtszustand wird beschrieben. Ein Teil der Oberflächenadsorbate ist durch den geringen Umgebungsdruck wahrscheinlich bereits desorbiert. Eine Kelvinsonde ermöglicht die Messung der Änderung der Austrittsarbeit in situ während der Gaswechselwirkung, da sie auch bei Normaldruck verwendet werden kann. Damit kann der Effekt der partiellen Gas-desorption im Vakuum umgangen bzw. untersucht werden.

Erste Testmessungen an einem separaten Pumpstand mit der Kelvinsonde sind in Abb. C.3 gezeigt. Die Versuchsparameter wurden an die Gaswechselwirkungen in der Schleuse des UHV Systems angepasst. Zur Ozoneerzeugung wurde eine baugleiche UV-Lampe wie in der Schleuse verwendet. Die UV Beleuchtung erfolgt ebenfalls mit einer UV LED ($\lambda = 405\text{ nm}$). Für diese Untersuchungen wurde eine MOCVD gewachsene, texturierte In_2O_3 Probe ausgewählt.

In Abb. C.3 a) ist eine Änderung der Austrittsarbeit durch Ozon um ca. $2,5\text{ eV}$ erkennbar. Wird während der Ozonwechselwirkung die Probe zusätzlich mit UV beleuchtet, so verringert sich die Austrittsarbeit leicht (ca. $0,5\text{ eV}$). Dieser Effekt ist vollständig reversibel, wenn die UV LED wieder ausgestellt wird.

In Abb. C.3 b) wurde die Ozonbehandlung nach ca. 5 min beendet. Nach Abpumpen des Ozons stabilisiert sich die Austrittsarbeit ca. $0,7\text{ eV}$ oberhalb des Ausgangsniveaus. Dieser Wert passt recht gut zu den mit UPS gemessenen Änderungen der Austrittsarbeit. Durch eine anschließende Beleuchtung mit UV Licht wird die Austrittsarbeit weiter reduziert.

Der Anstieg der Austrittsarbeit wird durch die Anlagerungen negativer Sauerstoffadsorbate (O^- oder O^{2-}) durch die Ozonbehandlung hervorgerufen. Die UV induzierte Desorption dieser Adsorbate resultiert in der Reduktion der Austrittsarbeit.

Für weitere Messungen ist es sinnvoll, die Sonde an das UHV System zu integrieren. Dies würde vergleichende in situ Messungen zu den UPS Daten erlauben.

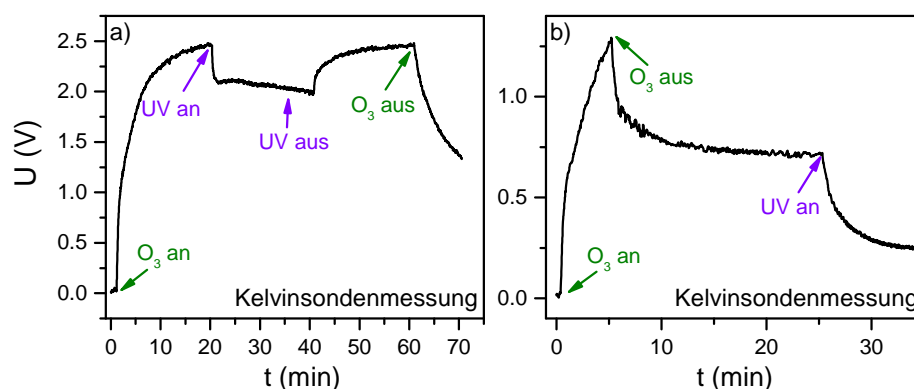


Abb. C.3: Kelvinsondenmessungen an MOCVD In_2O_3 während einer Ozon- und UV Behandlung.

Abkürzungen und Symbole

a	Gitterkonstante
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. atomic force microscopy
CVD	chemische Gasphasenabscheidung, engl. chemical vapor deposition
d	Schichtdicke
D	Gasangebot
DBD	Dielektrische Barriereentladung, engl. dielectric barrier discharge
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte, engl. density of states
E_{Act}	Aktivierungsenergie
E_{Bin}	Bindungsenergie
ECV	elektrochemische Kapazitäts-Spannungsspektroskopie, engl. electrochemical capacitance-voltage
E_{Des}	Desorptionsenergie
E_F	Fermienergie
E_G	Bandlücke
E_{Kin}	kinetische Energie
E_{Vac}	Vakuumniveau
f, \bar{f}	Besetzungsfaktor
FA	Fehlanpassung des Kristallgitters
FWHM	Halbwertsbreite, engl. full width at half maximum
FW0.2M	Breite bei 20 % der Maximalintensität
h	Plancksches Wirkungsquantum; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
IAF	Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma, engl. inductively coupled plasma
ITO	Indiumzinnoxid, engl. indium tin oxide
k	Boltzmannkonstante; $k = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
L	Langmuir; $1\text{L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$
LB	Leitungsband
LBM	Leitungsbandminimum
LCD	Flüssigkristallbildschirm, engl. liquid crystal display
LED	lichtemittierende Diode, engl. light emitting diode
LPG	Flüssiggas, engl. liquid petroleum gas

m	Masse (eines Adsorbatteilchens)
MBE	Molekularstrahlepitaxie, engl. molecular beam epitaxy
ML	Monolage
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, engl. metall-organic chemical vapour deposition
N	Anzahl der Teilchen
n_{2d}	Schichtladungsträgerkonzentration
n_{3d}	Volumenladungsträgerkonzentration
p	Druck
PAMBE	plasmaunterstützte Molekularstrahlepitaxie, engl. plasma-assisted molecular beam epitaxy
PES	Photoelektronenspektroskopie
PDI	Paul-Drude-Institut
PLD	Laserablation, engl. pulsed laser deposition
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
R_1, R_2	Teilwiderstände
RF	Hochfrequenz, engl. radio frequency
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion, engl. reflection high energy electron diffraction
R_s	Schichtwiderstand
RTA	schnelles thermisches Ausheilen, engl. rapid thermal annealing
S	Haftkoeffizient
SCE	gesättigte Kalomel Elektrode, engl. saturated calomel electrode
SEAL	Oberflächenelektronenakkumulation, engl. surface electron accumulation layer
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
T	Temperatur
t	Zeit
TDS	thermische Desorptionsspektroskopie
TPD	Temperatur programmierte Desorption
u	Adsorptionsrate
UHV	Ultrahochvakuum
UID	unbewusst dotiert, engl. unintentionally doped
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett
v	Desorptionsrate
V	Volumen (der Einheitszelle)
VB	Valenzband
V_{bb}	Bandverbiegung

VBM	Valenzbandmaximum
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgenbeugung, engl. X-ray Diffraction
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
ZMN	Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien, TU Ilmenau
α, β	thermische Ausdehnungskoeffizienten
$\Delta\Phi$	Änderung der Austrittsarbeit
$\Delta\Phi_{dip}$	Änderung des Oberflächendipols
ϑ	Oberflächenbedeckung
Φ	Austrittsarbeit
λ	mittlere freie Weglänge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
ν	Frequenz
ϱ	spezifischer Widerstand
$\sigma, \bar{\sigma}$	Kondensations- und Desorptionskoeffizient

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht der in dieser Arbeit betrachteten Aspekte der Gaswechselwirkung mit In_2O_3 Oberflächen.	3
2.1	Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ (kubischen Bixbyitstruktur).	6
2.2	Schrödinger-Poisson Rechnungen zur Bandstruktur und Elektronendichteverteilung von In_2O_3	9
2.3	Schematischer Aufbau eines Halbleitersensors.	12
2.4	Schematischer Bandverlauf der reduzierten bzw. oxidierten Oberfläche.	13
2.5	Schema zum Photo-, Auger- und Comptoneffekt.	17
3.1	Wachstumschamber für PAMBE am PDI Berlin.	20
3.2	Wachstumschamber für MOCVD am Fraunhofer IAF in Freiburg im Breisgau.	21
3.3	Gitterfehlpassung in Abhängigkeit von der Temperatur.	23
3.4	Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Photonen mit der Oberfläche bei XPS.	26
3.5	Schematischer Aufbau zur in situ 4-Punkt Leitfähigkeitsmessung.	28
3.6	Aufbau der Leitfähigkeitsmessung und Kelvinsonde.	29
3.7	Schematischer Aufbau des DBD Sauerstoffplasmafingers.	31
3.8	DBD-Aufbau für eine Sauerstoffplasmabehandlung.	32
3.9	Ozonbildende UV Lampe; oben: ausgebaut und unten: im Betrieb.	33
3.10	Schematischer Aufbau der ozonbildenden UV-Lampe.	34
3.11	Aufbau für die UV Beleuchtung.	35
4.1	XRD Diffraktogramme (2θ und Φ) von einkristallinem und texturiertem $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Schichten.	38
4.2	<i>Contact mode</i> AFM Aufnahmen von einkristallinen und texturierten In_2O_3 Schichten.	39
4.3	<i>Tapping mode</i> AFM Aufnahmen von PAMBE In_2O_3 Schichten.	40
4.4	Einfluss des Wachstums auf die XPS-Kennwerte von unbehandelten $\text{In}_2\text{O}_3(111)$	41
4.5	Schematische Veranschaulichung der Oberflächenbandverbiegung.	42
4.6	Vergleich des experimentell bestimmten VBs mit der theoretischen DOS.	43
4.7	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach Vakuumtempern von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ (MOCVD).	44
4.8	Lichtmikroskopieaufnahme von $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$ nach Tempern bei 700°C	45

4.9	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach Vakuumtempern von PAMBE $\text{In}_2\text{O}_3(111)$	46
4.10	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach RTA in Sauerstoff von PAMBE $\text{In}_2\text{O}_3(111)$	48
4.11	Einfluss des Mg-Gehaltes auf die elektronischen Eigenschaften von In_2O_3 (E_{Bin} der Kernniveaus, Φ und VBM).	50
4.12	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen ΔV_{bb} , Lage von E_F im Volumen und der Konzentration der Oberflächenelektronen.	51
4.13	R_s , n_{3d} , VBM und SEAL Fläche in Abhängigkeit von der Mg-Dotierung. . .	52
4.14	Verteilung der Elektronendichte nahe der Oberfläche und daraus resultierende Oberflächenbandverbiegung berechnet mittels Schrödinger-Poisson Rechnungen. 53	
4.15	Einfluss des Ni-Gehaltes auf die elektronischen Eigenschaften von In_2O_3 (E_{Bin} der Kernniveaus, Φ und VBM).	54
4.16	R_{sh} , n_{3d} sowie XPS-SEAL Fläche in Abhängigkeit der Ni-Dotierung.	55
4.17	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$): Einfluss der Oberflächenorientierung von In_2O_3	57
5.1	XPS O1s von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ nach UHV Tempern und DBD O Plasma.	60
5.2	Winkelabhängige XPS von O1s nach einer DBD und ICP Behandlung.	61
5.3	XPS VBM von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ nach UHV Tempern und DBD O Plasma.	63
5.4	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) O1s und VBM vor und nach ex situ ICP O Plasma.	64
5.5	Einfluss der Sauerstoff Oberflächenbedeckung auf die Änderung der Bandverbiegung von In_2O_3 nach einer DBD Sauerstoffplasmabehandlung.	65
5.6	UPS (He II und He I) VB von UHV getempertem und DBD behandeltem In_2O_3 . 66	
5.7	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach Sauerstoffadsorption (O1s, $\text{In}3d_{5/2}$ und VBM).	68
5.8	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach Ozonadsorption (O1s, $\text{In}3d_{5/2}$ und VBM).	70
5.9	Änderung von G durch O_2 oder O_3 Adsorption sowie UV-induzierte Desorption. 71	
5.10	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach Ozonadsorption und UV Beleuchtung (O1s, $\text{In}3d_{5/2}$ und VBM).	72
5.11	XPS Kennwerte (Adsorbate, $\Delta\Phi$, E_{Bin} ($\text{In}4d$), relative SEAL Fläche) von In_2O_3 nach UHV Tempern, O_3 Adsorption bzw. UV Beleuchtung.	74
5.12	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach Wasseradsorption (O1s, $\text{In}3d_{5/2}$ und VBM).	75
5.13	Einfluss der Wasseradsorption auf die elektrische Leitfähigkeit.	76
5.14	XPS Kennwerte (Adsorbate, $\Delta\Phi$, E_{Bin} der Kernniveaus, relative SEAL Fläche, FWHM) von In_2O_3 nach seriellen Experimenten zu UHV Tempern, H_2O , O_2 sowie O_3 Wechselwirkung.	78
5.15	UPS VB (He II und He I) und $\text{In}4d$ (He II) von In_2O_3 nach UHV Tempern, O_2 , O_3 oder H_2O Adsorption.	80
5.16	Schematische Darstellung der Gaswechselwirkung mit der In_2O_3 Oberfläche. .	82
5.17	Elektronendichteverteilung an der Oberfläche und daraus resultierenden Bandprofile von VBM und LBM basierend auf Schrödinger-Poisson Berechnungen. 83	
5.18	XPS(mon. $\text{AlK}\alpha$) nach NO_x Wechselwirkung (O1s, $\text{In}3d_{5/2}$ und VBM). . . .	84

5.19	XPS Kennwerte (Adsorbate, $\Delta\Phi$, E_{Bin} (In4d), relative SEAL Fläche) von In_2O_3 nach UHV Tempern, NO_x bzw. O_3 Wechselwirkung.	85
5.20	UPS (He II und He I) VB von In_2O_3 nach UHV Tempern oder NO_x Adsorption sowie die Änderung der Leitfähigkeit.	86
5.21	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) nach CO und O_3 Wechselwirkung ($\text{O}1s$, $\text{In}3d_{5/2}$ und VBM).	88
5.22	XPS Kennwerte (Adsorbate, $\Delta\Phi$, E_{Bin} (In4d), relative SEAL Fläche) von In_2O_3 nach UHV Tempern und CO/ O_3 Wechselwirkung.	90
5.23	UPS (He II und He I) VB von In_2O_3 nach UHV Tempern, CO oder O_3 Adsorption und die Änderung der Leitfähigkeit.	92
5.24	Korrelation von ΔV_{bb} und Adsorbatbedeckung für unterschiedliche Gaswechselwirkungen mit $\text{In}_2\text{O}_3(111)$	94
A.1	Einfluss des Mg-Gehaltes auf die elektronischen Eigenschaften von In_2O_3	98
A.2	Einfluss der Mg-dotierung und Morphologie der In_2O_3 Schicht auf die Lage des XPS-VBM von unbehandeltem und in Sauerstoff getemperten In_2O_3	99
C.1	XPS (mon. $\text{AlK}\alpha$) Einfluss des schnellen Auf- und Abdampfens von In.	103
C.2	ECV Messungen an unbehandelten In_2O_3 und nach DBD O Plasma.	103
C.3	Kelvinsondenmessungen an In_2O_3 während einer O_3 - und UV Behandlung.	104

Tabellenverzeichnis

2.1	Gitter- und Positionsparameter von kubischem Indiumoxid.	6
3.1	Übersicht über die untersuchten In_2O_3 Schichten.	24
3.2	Eingestellte Probertemperaturen beim UHV Tempern.	35
3.3	Reinheit und Hersteller verwendeter Gase.	36
4.1	Elektrische Kenndaten von $\text{In}_2\text{O}_3(111)$, Wachstums- und Substratabhängigkeit.	40
4.2	Abhängigkeit der elektrischen Kenndaten der In_2O_3 Schichten von RTA in Sauerstoff.	49
4.3	Wachstumsmethode, Mg Konzentration, Substrat und Kristallstruktur der untersuchten In_2O_3 Schichten.	50
A.1	Wachstumsmethode, Mg Konzentration, Substrat und Kristallstruktur der untersuchten In_2O_3 Schichten.	97
B.1	Kenndaten von In_2O_3 zur Abschätzung der Oberflächenbedeckung	101

Literaturverzeichnis

- [1] G. Korotcenkov, V. Brinzari, and B. K. Cho. „In₂O₃ - and SnO₂ -Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals“. *J. Sensors*, 2016(5):1–31, 2016.
 - [2] G. Sonnemann. „Ozon Natürliche Schwankungen und anthropogene Einflüsse“. Akademie Verlag GmbH, 1992.
 - [3] J. Siebert. „Ozon Alarm“. Verlag Die Werkstatt GmbH, 1995.
 - [4] O. Bierwagen. „Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications“. *Semicond. Sci. Technol.*, 30(2):024001, 2015.
 - [5] P. D. C. King and T. D. Veal. „Conductivity in transparent oxide semiconductors“. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23(33):334214, 2011.
 - [6] M. Thirumoorthi and J. Thomas Joseph Prakash. „Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique“. *J. Asian Ceramic Societies*, 4(1):124–132, 2016.
 - [7] G. S. Chae. „A Modified Transparent Conducting Oxide for Flat Panel Displays Only“. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:1282–1286, 2001.
 - [8] C. Guillén and J. Herrero. „TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics“. *Thin Solid Films*, 520(1):1–17, 2011.
 - [9] C. G. Granqvist and A. Hultåker. „Transparent and conducting ITO films: new developments and applications“. *Thin Solid Films*, 411:1–5, 2002.
 - [10] I. Hamberg and C. G. Granqvist. „Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows“. *J. Appl. Phys.*, 60(11):R123–R160, 1986.
 - [11] J. C. Manifacier. „Thin Metallic Oxides as Transparent Conductors“. *Thin Solid Films*, 90:297–308, 1982.
 - [12] A. Porch, D. V. Morgan, R. M. Perks, M. O. Jones, and P. P. Edwards. „Transparent current spreading layers for optoelectronic devices“. *J. Appl. Phys.*, 96(8):4211–4218, 2004.
-

-
- [13] A. Porch, D. V. Morgan, R. M. Perks, M. O. Jones, and P. P. Edwards. „Electromagnetic absorption in transparent conducting films“. *J. Appl. Phys.*, 95(9):4734–4737, 2004.
- [14] M. T. Hardy, C. O. Holder, D. F. Feezell, S. Nakamura, J. S. Speck, D. A. Cohen, and S. P. DenBaars. „Indium-tin-oxide clad blue and true green semipolar InGaN/GaN laser diodes“. *Appl. Phys. Lett.*, 103(8):081103, 2013.
- [15] G. Heiland. „Zum Einfluß von adsorbierten Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen“. *Z. Physik*, 138:459–464, 1954.
- [16] G. Rupprecht. „Untersuchung der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten“. *Z. Physik*, 139:504–517, 1954.
- [17] G. Heiland. „Leitfähigkeitsänderungen dünner Zinkoxyd-Schichten durch Elektronenbestrahlung“. *Z. Phys.*, 132:354–366, 1952.
- [18] G. Heiland. „Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen“. *Z. Physik*, 142:415–432, 1955.
- [19] G. Heiland. „Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen“. *Z. Physik*, 148:15–27, 1957.
- [20] G. Heiland. „Zur Theorie der Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche von Halbleitern“. *Z. Physik*, 148:28–33, 1957.
- [21] R. L. Weiher. „Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide“. *J. Appl. Phys.*, 33(9):2834–2839, 1962.
- [22] R. Groth. „Untersuchungen an halbleitenden Indiumoxydschichten“. *Phys. Stat. Sol.*, 14:69–75, 1966.
- [23] H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, and N. Yamazoe. „Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO“. *Sens. Actuator B*, 35-36:325–332, 1996.
- [24] T. V. Belysheva, L. P. Bogovtseva, E. A. Kazachkov, and N. V. Serebryakova. „Gas-Sensing Properties of Doped In₂O₃ Films as Sensors for NO₂ in Air“. *J. Anal. Chem.*, 58(6):584–588, 2003.
- [25] M. Ivanovskaya, A. Gurlo, and P. Bogdanov. „Mechanism of O₃ and NO₂ detection and selectivity of In₂O₃ sensors“. *Sens. Actuator B*, 77(1-2):264–267, 2001.
- [26] T. Takada, K. Suzuki, and M. Nakane. „Highly sensitive ozone sensor“. *Sens. Actuator B*, 13-14:404–407, 1993.
-

-
- [27] T. Takada, H. Tanjou, T. Saito, and K. Harada. „Aqueous ozone detector using In_2O_3 thin-film semiconductor gas sensor“. *Sens. Actuator B*, 24-25:548–551, 1995.
- [28] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla, and G. Kiriakidis. „The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InO_x films“. *Sen. Actuator B*, 80:155–161, 2001.
- [29] W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D.-D. Lee, and N. Yamazoe. „Preparation of indium oxide thin films by spin-coating method and its gas-sensing properties“. *Sens. Actuator B*, 46:139–145, 1998.
- [30] Z. Q. Zheng, L. F. Zhu, and B. Wang. „ In_2O_3 Nanotower Hydrogen Gas Sensors Based on Both Schottky Junction and Thermoelectronic Emission“. *Nanoscale research Lett.*, 10(1):1002, 2015.
- [31] A. Vomiero, S. Bianchi, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, and G. Sberveglieri. „Controlled Growth and Sensing Properties of In_2O_3 Nanowires“. *Crystal Growth & Design*, 7(12):2500–2504, 2007.
- [32] M. Epifani, E. Comini, J. Arbiol, E. Pellicer, P. Siciliano, G. Faglia, and J. R. Morante. „Nanocrystals as Very Active Interfaces: Ultrasensitive Room-Temperature Ozone Sensors with In_2O_3 Nanocrystals Prepared by a Low-Temperature Sol-Gel Process in a Coordinating Environment“. *J. Phys. Chem. C*, 111(37):13967–13971, 2007.
- [33] S. Sänze and C. Hess. „Ethanol Gas Sensing by Indium Oxide: An Operando Spectroscopic Raman-FTIR Study“. *J. Phys. Chem. C*, 118(44):25603–25613, 2014.
- [34] G. Korotcenkov, S.-D. Han, B. K. Cho, and V. Brinzari. „Grain Size Effects in Sensor Response of Nanostructured SnO_2 - and In_2O_3 -Based Conductometric Thin Film Gas Sensor“. *Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci.*, 34(1):1–17, 2009.
- [35] G. Kiriakidis, M. Bender, N. Katsarakis, E. Gagaoudakis, E. Hourdakis, E. Douloufakis, and V. Cimalla. „Ozone Sensing Properties of Polycrystalline Indium Oxide Films at Room Temperature“. *Phys. Status Solidi A*, 185(1):27–32, 2001.
- [36] C. Y. Wang, V. Cimalla, T. Kups, C.-C. Röhlig, T. Stauden, O. Ambacher, M. Kunzer, T. Passow, W. Schirmacher, W. Pletschen, K. Köhler, and J. Wagner. „Integration of In_2O_3 nanoparticle based ozone sensors with GaInN/GaN light emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.*, 91(10):103509, 2007.
- [37] J. F. McAleer, P. T. Mosley, P. Bourke, J. O. W. Norris, and R. Stephan. „Tin Dioxide Gas Sensors: Use of the Seebeck Effect“. *Sens. Actuator*, 8:251–257, 1985.
-

-
- [38] M. Mischo, M. Bitterling, M. Himmerlich, S. Krischok, V. Cimalla, and O. Ambacher. „Seebeck Ozone Sensors“. In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII), 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on*, 2013.
- [39] M. Himmerlich, Ch. Y. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, and S. Krischok. „Surface properties of stoichiometric and defect-rich indium oxide films grown by MOCVD“. *J. Appl. Phys.*, 111(9):093704, 2012.
- [40] M. Himmerlich, A. Eisenhardt, T. Berthold, Ch. Y. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, and S. Krischok. „Interaction of indium oxide nanoparticle film surfaces with ozone, oxygen and water“. *Phys. Status Solidi A*, 2016.
- [41] V. Brinzari, G. Korotcenkov, M. Ivanov, V. Nehasil, V. Matolin, K. Mašek, and M. Kamei. „Valence band and band gap photoemission study of (111) In_2O_3 epitaxial films under interactions with oxygen, water and carbon monoxide“. *Surf. Sci.*, 601(23):5585–5594, 2007.
- [42] V. Brinzari, B. K. Cho, M. Kamei, and G. Korotcenkov. „Photoemission surface characterization of (001) In_2O_3 thin film through the interactions with oxygen, water and carbon monoxide: Comparison with (111) orientation“. *Appl. Surf. Sci.*, 324:123–133, 2015.
- [43] M. Marezio. „Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths“. *Acta Cryst.*, 20:723, 1966.
- [44] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish. „*Semiconducting Transparent Thin Films*“. Institut of Physics Publishing, 1995.
- [45] P. Agoston and K. Albe. „Ab initio modeling of diffusion in indium oxide“. *Phys. Rev. B*, 81(19), 2010.
- [46] S. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. Finstad, and H. Fjellvåg. „Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes“. *Phys. Rev. B*, 76(7), 2007.
- [47] M. N. Tripathi, K. Shida, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. „First-principles analysis of structural and opto-electronic properties of indium tin oxide“. *J. Appl. Phys.*, 111(10):103110, 2012.
- [48] A. Walsh and C. R. A. Catlow. „Structure, stability and work functions of the low index surfaces of pure indium oxide and Sn-doped indium oxide (ITO) from density functional theory“. *J. Mater. Chem.*, 20(46):10438, 2010.
-

-
- [49] P. Agoston. „*Point defect and surface properties of In_2O_3 and SnO_2* “. Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, 2011.
- [50] E. H. Morales, Y. He, M. Vinnichenko, B. Delley, and U. Diebold. „Surface structure of Sn-doped $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ thin films by STM“. *New J. Phys.*, 10(12):125030, 2008.
- [51] M. Wagner, S. Seiler, B. Meyer, L. A. Boatner, M. Schmid, and U. Diebold. „Reducing the $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Surface Results in Ordered Indium Adatoms“. *Adv. Mater. Interf.*, 1(8):n/a–n/a, 2014.
- [52] E. H. Morales and U. Diebold. „The structure of the polar Sn-doped indium oxide (001) surface“. *Appl. Phys. Lett.*, 95(25):253105, 2009.
- [53] A. Klein. „Electronic properties of In_2O_3 surfaces“. *Appl. Phys. Lett.*, 77(13):2009, 2000.
- [54] R. L. Weiher. „Optical Properties of Indium Oxide“. *J. Appl. Phys.*, 37(1):299, 1966.
- [55] A. Bourlange, D. J. Payne, R. G. Egdell, J. S. Foord, P. P. Edwards, M. O. Jones, A. Schertel, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison. „Growth of $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by O-plasma assisted molecular beam epitaxy“. *Appl. Phys. Lett.*, 92(9):092117, 2008.
- [56] O. Bierwagen, J. S. Speck, T. Nagata, T. Chikyow, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi. „Depletion of the $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ and (111) surface electron accumulation by an oxygen plasma surface treatment“. *Appl. Phys. Lett.*, 98(17):172101, 2011.
- [57] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, and C. F. McConville. „Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 “. *Phys. Rev. B*, 79(20):205211, 2009.
- [58] C. Janowitz, V. Scherer, M. Mohamed, A. Krapf, H. Dwelk, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, R. Fornari, M. Michling, D. Schmeißer, J. R. Weber, J. B. Varley, and C. G. Van de Walle. „Experimental electronic structure of In_2O_3 and Ga_2O_3 “. *New J. Phys.*, 13(8):085014, 2011.
- [59] V. Scherer, C. Janowitz, A. Krapf, H. Dwelk, D. Braun, and R. Manzke. „Transport and angular resolved photoemission measurements of the electronic properties of In_2O_3 bulk single crystals“. *Appl. Phys. Lett.*, (100):212108, 2012.
- [60] A. Walsh, J. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. Piper, A. DeMasi, K. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. Payne, A. Bourlange, and R. Egdell. „Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.*, 100(16):167402, 2008.
-

-
- [61] F. Fuchs and F. Bechstedt. „Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states“. *Phys. Rev. B*, 77(15):155107, 2008.
- [62] J. H. W. De Wit. „Structural Aspects and Defect Chemistry in In_2O_3 “. *J. Solid State Chem.*, 20:143–148, 1977.
- [63] P. Agoston, K. Albe, R. M. Nieminen, and M. J. Puska. „Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: a comparative hybrid-functional study of In_2O_3 , SnO_2 , and ZnO “. *Phys. Rev. Lett.*, 103(24):245501, 2009.
- [64] O. Bierwagen and J. S. Speck. „High electron mobility $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ and (111) thin films with nondegenerate electron concentration“. *Appl. Phys. Lett.*, 97(7):072103, 2010.
- [65] S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. „Hydrogen doping in indium oxide: An ab initio study“. *Phys. Rev. B*, 80(19), 2009.
- [66] T. Koida, M. Kondo, K. Tsutsumi, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and H. Fujiwara. „Hydrogen-doped In_2O_3 transparent conducting oxide films prepared by solid-phase crystallization method“. *J. Appl. Phys.*, 107(3):033514, 2010.
- [67] Z. Galazka, K. Irmscher, M. Pietsch, T. Schulz, R. Uecker, D. Klimm, and R. Fornari. „Effect of heat treatment on properties of melt-grown bulk In_2O_3 single crystals“. *Cryst. Eng. Comm.*, 15(12):2220–2226, 2013.
- [68] P. D. C. King, T. D. Veal, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell, and C. F. McConville. „Surface Electron Accumulation and the Charge Neutrality Level in In_2O_3 “. *Phys. Rev. Lett.*, 101(11):116808, 2008.
- [69] K. Zhang, R. Egdell, F. Offi, S. Iacobucci, L. Petaccia, S. Gorovikov, and P. King. „Microscopic Origin of Electron Accumulation in In_2O_3 “. *Phys. Rev. Lett.*, 110(5), 2013.
- [70] T. Berthold, J. Rombach, T. Stauden, V. Polyakov, V. Cimalla, S. Krischok, O. Bierwagen, and M. Himmerlich. „Consequences of plasma oxidation and vacuum annealing on the chemical properties and electron accumulation of In_2O_3 surfaces“. *J. Appl. Phys.*, 120(24):245301, 2016.
- [71] F. Bechstedt B. Höffling. „Surface Properties fo Transparent Conducting Oxides from First Principles: In_2O_3 , SnO_2 and ZnO “. *J. Surf. Sci. Nanotechn.*, (10):216–220, 2012.
- [72] T. Koida and M. Kondo. „Comparative studies of transparent conductive Ti-, Zr-, and Sn-doped In_2O_3 using a combinatorial approach“. *J. Appl. Phys.*, 101(6):063713, 2007.
-

-
- [73] A. Bourlange, D. J. Payne, R. G. Palgrave, H. Zhang, J. S. Foord, R. G. Egdell, R. M. J. Jacobs, T. D. Veal, P. D. C. King, and C. F. McConville. „The influence of Sn doping on the growth of In_2O_3 on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy“. *J. Appl. Phys.*, 106(1):013703, 2009.
- [74] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi. „Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties“. *J. Appl. Phys.*, 83(5):2631–2645, 1998.
- [75] J. Ho Kim, T.-Y. Seong, and H.-K. Kim. „Effects of rapid thermal annealing on electrical, optical, and structural properties of Ni-doped In_2O_3 anodes for bulk heterojunction organic solar cells“. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 31(2):021201, 2013.
- [76] A. Papadogianni, L. Kirste, and O. Bierwagen. „Structural and electron transport properties of single-crystalline In_2O_3 films compensated by Ni acceptors“. *Appl. Phys. Lett.*, 111(26):262103, 2017.
- [77] O. Bierwagen and J. S. Speck. „Mg acceptor doping of In_2O_3 and overcompensation by oxygen vacancies“. *Appl. Phys. Lett.*, 101(10):102107, 2012.
- [78] Y. Kanai. „Electronic conduction in Mg doped In_2O_3 single crystals“. *Japan. J. Appl. Phys.*, 24(5):L361–L363, 1985.
- [79] E. Korhonen, F. Tuomisto, O. Bierwagen, J. S. Speck, and Z. Galazka. „Compensating vacancy defects in Sn- and Mg-doped In_2O_3 “. *Phys. Rev. B*, 90(24), 2014.
- [80] P. Vogt and O. Bierwagen. „The competing oxide and sub-oxide formation in metal-oxide molecular beam epitaxy“. *Appl. Phys. Lett.*, 106(8):081910, 2015.
- [81] O. Bierwagen, J. Rombach, and J. S. Speck. „Faceting control by the stoichiometry influence on the surface free energy of low-index bcc- In_2O_3 surfaces“. *J. Phys.: Condens. Matter*, 28(22):224006, 2016.
- [82] O. Bierwagen and J. S. Speck. „Nucleation of islands and continuous high-quality $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ films during plasma-assisted molecular beam epitaxy on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(001)$ “. *J. Appl. Phys.*, 107(11):113519–1 –113519–7, 2010.
- [83] K. H. L. Zhang, V. K. Lazarov, P. L. Galindo, F. E. Oropeza, D. J. Payne, H. H.-C. Lai, and R. G. Egdell. „Domain Matching Epitaxial Growth of In_2O_3 Thin Films on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ “. *Cryst. Growth Des.*, 12(2):1000–1007, 2012.
- [84] J. Rombach, A. Papadogianni, M. Mischo, V. Cimalla, L. Kirste, O. Ambacher, T. Berthold, S. Krischok, M. Himmerlich, S. Selve, and O. Bierwagen. „The role of surface electron accumulation and bulk doping for gas-sensing explored with single-crystalline In_2O_3 thin films“. *Sens. Actuator B*, 236:909–916, 2016.
-

-
- [85] P. Vogt and O. Bierwagen. „Comparison of the growth kinetics of In_2O_3 and Ga_2O_3 and their suboxide desorption during plasma-assisted molecular beam epitaxy“. *Appl. Phys. Lett.*, 109(6):062103, 2016.
- [86] P. Vogt, A. Trampert, M. Ramsteiner, and O. Bierwagen. „Domain matching epitaxy of cubic In_2O_3 on r-plane sapphire“. *Phys. Status Solidi A*, 212(7):1433–1439, 2015.
- [87] C. Y. Wang, L. Kirste, F. M. Morales, J. M. Manuel, C. C. Röhlig, K. Köhler, V. Cimalla, R. García, and O. Ambacher. „Growth mechanism and electronic properties of epitaxial In_2O_3 films on sapphire“. *J. Appl. Phys.*, 110(9):093712, 2011.
- [88] M. Kamei, T. Yagami, S. Takaki, and Y. Shigesato. „Heteroepitaxial growth of tin-doped indium oxide films on single crystalline yttria stabilized zirconia substrates“. *Appl. Phys. Lett.*, 64(20):2712–2714, 1994.
- [89] M. V. Hohmann, P. Ágoston, A. Wachau, T. J. M. Bayer, J. Brötz, K. Albe, and A. Klein. „Orientation dependent ionization potential of In_2O_3 : a natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organic electronics“. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23(33):334203, 2011.
- [90] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono. „Highly electrically conductive indium–tin–oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (100) by pulsed-laser deposition“. *Appl. Phys. Lett.*, 76(19):2740–2742, 2000.
- [91] E. J. Tarsa, J. H. English, and J. S. Speck. „Pulsed laser deposition of oriented In_2O_3 on (001) InAs, MgO, and yttria–stabilized zirconia“. *Appl. Phys. Lett.*, 62(19):2332–2334, 1993.
- [92] T. Doll. „*Advanced Gas Sensing – The Electroadsorptive Effect and Related Techniques*“. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [93] M. Ali, Ch.Y. Wang, C.-C. Röhlig, V. Cimalla, Th. Stauden, and O. Ambacher. „ NO_x sensing properties of In_2O_3 thin films grown by MOCVD“. *Sens. Actuator B: Chemical*, 129(1):467–472, 2008.
- [94] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. SICILIANO, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, and A. M. Taurino. „Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities“. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 5(5):1335–1348, 2003.
- [95] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano. „Oxide Semiconductor Gas Sensors“. *Catal. Surv. Asia*, 7(1):63, 2003.
- [96] P. T. Moseley. „Solid state gas sensors“. *Meas. Sci. Technol.*, 8:223–237, 1997.
-

-
- [97] P. Fau, M. Sauvan, S. Trautweiler, C. Nayral, L. Erades, A. Maisonnat, and B. Chaudret. „Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications“. *Sens. Actuator B*, 78:83–88, 2001.
- [98] H. Lüth. „*Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*“. Springer-Verlag, 6 edition, 2015.
- [99] T. Berthold, S. Katzer, J. Rombach, S. Krischok, O. Bierwagen, and M. Himmerlich. „Towards Understanding the Cross-Sensitivity of In_2O_3 Based Ozone Sensors: Effects of O_3 , O_2 and H_2O Adsorption at $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ Surfaces“. *Phys. Status Solidi B*, 138:1700324, 2017.
- [100] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavski, M. Ivanov, V. Golovanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol. „The influence of film structure on In_2O_3 gas response“. *Thin Solid Films*, 460(1-2):315–323, 2004.
- [101] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavski, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, and V. Golovanov. „The role of structural factor in In_2O_3 gas response“. *IEEE Sensors Journal*, pages 1214–1218, 2002.
- [102] G. Korotcenkov. „ In_2O_3 films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO , H_2) gas“. *Sens. Actuator B*, 98(2-3):122–129, 2004.
- [103] P. Agoston, P. Erhart, A. Klein, and K. Albe. „Geometry, electronic structure and thermodynamic stability of intrinsic point defects in indium oxide“. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(45):455801, 2009.
- [104] O. Bierwagen and J. S. Speck. „Plasma-assisted molecular beam epitaxy of Sn-doped In_2O_3 : Sn incorporation, structural changes, doping limits, and compensation“. *Phys. Status Solidi A*, 211(1):48–53, 2014.
- [105] K. H. Herrmann. „*Der Photoeffekt – Grundlagen der Strahlungsmessung*“. Vieweg Verlag, 1994.
- [106] A. H. Compton. „Secondary Radiations produced by X-rays and some of their applications to physical problems“. *Bul. Natl. Res. Council*, 20:1–56, 1922.
- [107] W. Demtröder. „*Experimentalphysik 4 – Kern-, Teilchen- und Astrophysik*“. Springer Verlag, 5 edition, 2017.
- [108] P. Y. Yu and M. Cardona. „*Fundamentals of Semiconductors – Physics and Materials Properties*“. Springer Verlag, 4 edition, 2010.
- [109] H. Hertz. „Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung“. *Ann. Phys.*, 31:983, 1887.
-

-
- [110] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. *Ann. Phys.*, 17(132):17, 1905.
- [111] A. Stohl and A. Riha. „*Ozon Segen oder Fluch*“. Carl Ueberreuter, 1994.
- [112] J. R. Arthur. „Molecular beam epitaxy“. *Surf. Sci.*, 500(1-3):189–217, 2002.
- [113] S. A. Chambers. „Epitaxial growth and properties of thin film oxides“. *Surf. Sci. Rep.*, 39(5-6):105–180, 2000.
- [114] M. Henini. „Molecular beam epitaxy: from research to manufacturing“. *Thin Solid Films*, (306):331–337, 1997.
- [115] H. O. Pierson, editor. „*Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*“. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2. edition, 1999.
- [116] R. L. Weiher and R. P. Ley. „Thermal Expansion of Indium Oxide“. *J. Appl. Phys.*, 34(6):1833–1834, 1963.
- [117] K. D. Kundra and S. Z. Ali. „Thermal expansion of In_2O_3 “. *J. Appl. Cryst.*, 3:543, 1970.
- [118] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, and M. Mori. „Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents“. *Solid State Ionics*, 176(5-6):613–619, 2005.
- [119] G. S. Rohrer. „*Structure and Bonding in Crystalline Materials*“. Cambridge University Press, 2001.
- [120] H. Chikh, F. SI Ahmed, A. Afir, and A. Pialoux. „In-situ X-ray diffraction study of alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ thermal behavior under dynamic vacuum and constant flow of nitrogen“. *J. Alloys Compd.*, 654:509–513, 2016.
- [121] P. v. d. Heide. „*X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*“. John Wiley and Sons Inc., 2012.
- [122] M. Himmerlich. „*Surface characterization of indium compounds as functional layers for (opto)electronic and sensoric applications*“. Dissertation, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, 2008.
- [123] A. Eisenhardt. „*Charakterisierung der elektronischen und chemischen Eigenschaften reiner polarer InN-Oberflächen und deren Beeinflussung durch Adsorbate*“. Dissertation, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, 2012.
- [124] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. „Atomic Force Microscope“. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
-

-
- [125] N. Preissler, O. Bierwagen, A. T. Ramu, and J. S. Speck. „Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In_2O_3 films“. *Phys. Rev. B*, 88(8):085305, 2013.
- [126] Besocke Delta Phi GmbH, Jülich, Deutschland. „*Instruction Manual Kelvin Probe S and Kelvin Control 07*“.
- [127] L. Kelvin. „Contact electricity of metals“. *Phil. Mag.*, 46(278):82–120, 1898.
- [128] W. A. Zisman. „A new Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals“. *Rev. Sci. Instrum.*, 3(7):367–370, 1932.
- [129] F. Mix. „*Vergleichende Untersuchungen zu Ionisationsenergie und Austrittsarbeit*“. Bachelorarbeit, Humboldt-Universität Berlin, Berlin, 2014.
- [130] J. Harry. „*Introduction to Plasma Technology*“. WILEY-VCH Verlag, 2010.
- [131] L. Wegewitz, S. Dahle, O. Höfft, F. Voigts, W. Viöl, F. Endres, and W. Maus-Friedrichs. „Plasma-oxidation of $\text{Ge}(100)$ surfaces using dielectric barrier discharge investigated by metastable induced electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy“. *J. Appl. Phys.*, 110(3):033302, 2011.
- [132] A. Papadogianni. „*The surface electron accumulation layer of Ni-doped In_2O_3 grown by molecular beam epitaxy and its application in gas-sensing*“. Masterarbeit, Freie Universität Berlin, Paul-Drude-Institut Berlin, Berlin, 2017.
- [133] M. Himmerlich. „*Photoelectron Emission Microscopy and Photoelectron Spectroscopy of Ge on Si, InN and InP*“. Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, 1999.
- [134] K. Ražnjević. „*Thermodynamische Tabellen*“. VDI-Verlag GmbH, 1977.
- [135] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, He. Behnken, and C. Genzel. „*Moderne Röntgenbeugung*“. Vieweg+Teubner, 2 edition, 2009.
- [136] M. Feneberg, J. Nixdorf, C. Lidig, R. Goldhahn, Z. Galazka, O. Bierwagen, and J. S. Speck. „Many-electron effects on the dielectric function of cubic In_2O_3 : Effective electron mass, band nonparabolicity, band gap renormalization, and Burstein-Moss shift“. *Phys. Rev. B*, 93:045203, 2016.
- [137] K. Irmscher, M. Naumann, M. Pietsch, Z. Galazka, R. Uecker, T. Schulz, R. Schewski, M. Albrecht, and R. Fornari. „On the nature and temperature dependence of the fundamental band gap of In_2O_3 “. *Phys. Status Solidi A*, 211(1):54–58, 2014.
-

-
- [138] V. M. Bermudez, A. D. Berry, H. Kim, and A. Piqué. „Functionalization of indium tin oxide“. *Langmuir*, 22(26):11113–11125, 2006.
- [139] T. Homola, J. Matoušek, V. Medvecká, A. Zahoranová, M. Kormunda, D. Kováčik, and M. Černák. „Atmospheric pressure diffuse plasma in ambient air for ITO surface cleaning“. *Appl. Surf. Sci.*, 258(18):7135–7139, 2012.
- [140] K. Kim, K. Ihm, and B. Kim. „Surface Property of Indium Tin Oxide (ITO) After Various Methods of Cleaning“. *Acta Phys. Pol. A*, 127(4):1176–1179, 2015.
- [141] K. Aika and K. Aono. „Oxidative Coupling of Methane over SrCO_3 and SrO “. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(8):1273–1277, 1991.
- [142] P.D.C. King, T. D. Veal, Hai Lu, S. A. Hatfield, W. J. Schaff, and C. F. McConville. „The influence of conduction band plasmons on core-level photoemission spectra of InN “. *Surf. Sci.*, 602(4):871–875, 2008.
- [143] A. Eisenhardt, S. Krischok, and M. Himmerlich. „Hydrogen adsorbed at N-polar InN : Significant changes in the surface electronic properties“. *Phys. Rev B*, 91(24), 2015.
- [144] W. M. Linhart, J. Chai, R. J. H. Morris, M. G. Dowsett, C. F. McConville, S. M. Durbin, and T. D. Veal. „Giant reduction of InN surface electron accumulation: compensation of surface donors by Mg dopants“. *Phys. Rev. Lett.*, 109(24):247605, 2012.
- [145] N. Bârsan and U. Weimar. „Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors“. *J. Electroceram.*, (7):143–167, 2001.
- [146] M. Z. Atashbar, B. Gong, H. T. Sun, W. Wlodarski, and R. Lamb. „Investigation on ozone-sensitive In_2O_3 thin films“. *Thin Solid Films*, 354(1-2):222–226, 1999.
- [147] M. Epifani, E. Comini, J. Arbiol, R. Diaz, N. Sergent, T. Pagnier, P. Siciliano, G. Faglia, and J. Morante. „Chemical synthesis of In_2O_3 nanocrystals and their application in highly performing ozone-sensing devices“. *Sens. Actuator B*, 130(1):483–487, 2008.
- [148] A. Gurlo, N. Bârsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, and W. Göpel. „ In_2O_3 and MoO_3 – In_2O_3 thin film semiconductor sensors: interaction with NO_2 and O_3 “. *Sens. Actuator B*, 47(1-3):92–99, 1998.
- [149] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, and K. Albe. „Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap“. *Phys. Rev. B*, 75(15), 2007.
- [150] T. L. Barr and Y. L. Liu. „An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Valence Band Structure of Indium Oxides“. *J. Phys. Chem. Solids*, 50(7):657–664, 1989.
-

-
- [151] A. Eisenhardt, S. Krischok, and M. Himmerlich. „Surface states and electronic structure of polar and nonpolar InN – An in situ photoelectron spectroscopy study“. *Appl. Phys. Lett.*, 102(23):231602, 2013.
- [152] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. Schley, R. Goldhahn, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, D. Muto, H. Naoi, Y. Nanishi, Hai Lu, and W. J. Schaff. „Universality of electron accumulation at wurtzite c- and a-plane and zinc-blende InN surfaces“. *Appl. Phys. Lett.*, 91(9):092101, 2007.
- [153] T. D. Veal, P. D. C. King, P. H. Jefferson, L. F. J. Piper, C. F. McConville, Hai Lu, W. J. Schaff, P. A. Anderson, S. M. Durbin, D. Muto, H. Naoi, and Y. Nanishi. „In adlayers on c -plane InN surfaces: A polarity-dependent study by x-ray photoemission spectroscopy“. *Phys. Rev. B*, 76(7):11, 2007.
- [154] V. Golovanov, M. A. Mäki-Jaskari, T. T. Rantala, G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cornet, and J. Morante. „Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis“. *Sens. Actuator B*, 106(2):563–571, 2005.
- [155] I. Tanaka, F. Oba, K. Tatsumi, M. Kunisu, M. Nakano, and H. Adachi. „Theoretical Formation Energy of Oxygen-Vacancies in Oxides“. *Mater. Trans.*, 43(7):1426–1429, 2002.
- [156] R. Ducros, M. Alnot, J. J. Ehrhardt, M. Housley, G. Piquard, and A. Cassuto. „A Study of the Adsorption of several Oxygen-containing Molecules (O₂, CO, NO, H₂O) on Re(0001) by XPS, UPS and temperature programmed Desorption“. *Surf. Sci.*, 94:154–168, 1980.
- [157] M. Bender, N. Katsarakis, E. Gagaoudakis, E. Hourdakis, E. Douloufakis, V. Cimalla, and G. Kiriakidis. „Dependence of the photoreduction and oxidation behavior of indium oxide films on substrate temperature and film thickness“. *J. Appl. Phys.*, 90(10):5382, 2001.
- [158] J. R. Brown, P. W. Haycock, L. M. Smith, A. C. Jones, and E. W. Williams. „Response behaviour of tin oxide thin film gas sensors grown by MOCVD“. *Sens. Actuator B: Chemical*, 63(1-2):109–114, 2000.
- [159] A. Helwig, G. Müller, G. Sberveglieri, and M. Eickhoff. „On the Low-Temperature Response of Semiconductor Gas Sensors“. *J. Sensors*, 2009(1):1–17, 2009.
- [160] C. Y. Wang, S. Bagchi, M. Bitterling, R. W. Becker, K. Köhler, V. Cimalla, O. Ambacher, and C. Chaumette. „Photon stimulated ozone sensor based on indium oxide nanoparticles II: Ozone monitoring in humidity and water environments“. *Sens. Actuator B*, 164(1):37–42, 2012.
-

-
- [161] C. Y. Wang, R. W. Becker, T. Passow, W. Pletschen, K. Köhler, V. Cimalla, and O. Ambacher. „Photon stimulated sensor based on indium oxide nanoparticles I: Wide-concentration-range ozone monitoring in air“. *Sens. Actuator B*, 152(2):235–240, 2011.
- [162] C. Y. Wang, R. W. Becker, O. Kappeler, V. Cimalla, M. Matthes, and J. Mundhenke. „Stratospheric Ozone Detection Using a Photon Stimulated Ozone Sensor Based on Indium Oxide Nanoparticles“. *J. Environmental Protection*, 02(08):1108–1112, 2011.
- [163] M. Wagner, P. Lackner, S. Seiler, A. Brunsch, R. Bliem, S. Gerhold, Z. Wang, J. Osiecki, K. Schulte, L. A. Boatner, M. Schmid, B. Meyer, and U. Diebold. „Resolving the Structure of a Well-Ordered Hydroxyl Overlayer on $\text{In}_2\text{O}_3(111)$: Nanomanipulation and Theory“. *ACS nano*, 11(11):11531–11541, 2017.
- [164] P. Bogdanov, M. Ivanovskaya, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri. „Effect of nickel ions on sensitivity of In_2O_3 thin film sensors to NO_2 “. *Sens. Actuator B*, 57(1-3):153–158, 1999.
- [165] M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, G. Faglia, and G. Sberveglieri. „The features of thin film and ceramic sensors at the detection of CO and NO_2 “. *Sens. Actuator B*, 68(1-3):344–350, 2000.
- [166] B.-J. Kim, I.-G. Song, and J.-S. Kim. „ In_2O_3 -based micro gas sensor for detecting NO_x gases“. *Electronic Mater. Lett.*, 10(2):509–513, 2014.
- [167] C. R. Mariappan, E. Prabhu, K. I. Gnanasekar, V. Jayaraman, and T. Gnanasekaran. „Analysis of Nano-Structured In_2O_3 Thin Film NO_x Sensor by AC Impedance Spectroscopy“. *IEEE Sensors Journal*, 14(3):651–656, 2014.
- [168] C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, and C. Zhou. „ In_2O_3 nanowires as chemical sensors“. *Appl. Phys. Lett.*, 82(10):1613–1615, 2003.
- [169] Q. Yang, X. Cui, J. Liu, J. Zhao, Y. Wang, Y. Gao, P. Sun, J. Ma, and G. Lu. „A low temperature operating gas sensor with high response to NO_2 based on ordered mesoporous Ni-doped In_2O_3 “. *New J. Chem.*, 40(3):2376–2382, 2016.
- [170] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C. Zhou. „Detection of NO_2 down to ppb Levels Using Individual and Multiple In_2O_3 Nanowire Devices“. *Nano Letters*, 4(10):1919–1924, 2004.
- [171] G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, A. Cerneavski, V. Matolin, and A. Tadd. „Acceptor-like behavior of reducing gases on the surface of n-type In_2O_3 “. *Appl. Surf. Sci.*, 227(1-4):122–131, 2004.
-

-
- [172] M. P. Seah and W. A. Dench. „Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron inelastic Mean Free Paths in Solids“. *Surf. Interface Anal.*, 1(1):2 – 11, 1979.
- [173] D. Briggs and M. P. Seah. „*Practical Surface Analysis Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*“. John Wiley and Sons Ltd, 2 edition, 1990.
- [174] J. J. Yeh und I. Lindau. „Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ “. *At. Data Nucl. Data Tables*, 32(1):1–155, 1985.
- [175] S. K. Vasheghani Farahani, T. D. Veal, J. J. Mudd, D. O. Scanlon, G. W. Watson, O. Bierwagen, M. E. White, J. S. Speck, and C. F. McConville. „Valence-band density of states and surface electron accumulation in epitaxial SnO₂ films“. *Phys. Rev. B*, 90(15), 2014.
-

Publikationsliste

Electrical conductivity and gas-sensing properties of Mg-doped and undoped single-crystalline In_2O_3 thin films: bulk vs. surface

J. Rombach, O. Bierwagen, A. Papadogianni, M. Mischo, V. Cimalla, T. Berthold, S. Krischok, M. Himmerlich

Procedia Engineering 120, 79-82 (2015)

Interaction of indium oxide nanoparticle film surfaces with ozone, oxygen and water

M. Himmerlich, A. Eisenhardt, T. Berthold, Ch. Y. Wang, V. Cimalla, O. Ambacher, S. Krischok

Phys. Status Solidi A 213, No. 3, 831 - 838 (2016)

The role of surface electron accumulation and bulk doping for gas-sensing explored with single-crystalline In_2O_3 thin films

J. Rombach, A. Papadogianni, M. Mischo, V. Cimalla, L. Kirste, O. Ambacher, T. Berthold, S. Krischok, M. Himmerlich, S. Selve, O. Bierwagen

Sens. Actuators B 236, 909 - 916 (2016)

Consequences of plasma oxidation and vacuum annealing on the chemical properties and electron accumulation of In_2O_3 surfaces

T. Berthold, J. Rombach, T. Stauden, V. Polyakov, V. Cimalla, S. Krischok, O. Bierwagen, M. Himmerlich

J. Appl. Phys. 120, 245301 (2016)

Towards understanding the cross-sensitivity of In_2O_3 based ozone sensors: Effects of O_3 , O_2 and H_2O adsorption at $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ surfaces

T. Berthold, S. Katzer, J. Rombach, S. Krischok, O. Bierwagen, M. Himmerlich

Phys. Status Solidi B, DOI: 10.1002/pssb.201700324 (2017)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben. Beginnen möchte ich dabei mit meinen Doktorvater Prof. Stefan Krischok, der immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatte und sich die Zeit für fachliche Diskussionen nahm. Weiterhin möchte ich Dr. Marcel Himmerlich für seine sehr gute Betreuung danken. Geduldig wies er mich in das Labor ein und brachte mir fehlende Grundlagen bei. So war er mein wichtigster Ansprechpartner bei kleineren und größeren Problemen.

Natürlich möchte ich mich auch bei den Projektpartnern für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken. Ein besonderer Dank gilt dabei Julius Rombach, der am Paul-Drude-Institut in Berlin Proben für mich gewachsen und elektrisch charakterisiert hat. Ich bedanke mich für den regen Austausch und inspirierenden Diskussionen, vor allem während der Projekttreffen oder gemeinsamer Kongressreisen, auch mit Dr. Oliver Bierwagen und Alexandra Papadogianni vom Paul-Drude-Institut sowie Dr. Volker Cimalla und Markus Mischo vom Fraunhofer Institut für angewandte Festkörperphysik in Freiburg.

Weiterhin möchte ich den anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung danken. Auch wenn sie fachlich auf anderen Themen arbeiteten, so haben sich mich doch bei einigen Problemlösungen unterstützt. Besonders hervorheben möchte ich dabei die Doktoranden Stephanie Reiß und Daniel Fluhr, die wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen Anna Dimitrova, Katja Tonisch und Anja Himmerlich sowie die Technikerin Annette Löffert.

Mein Dank gilt auch den Bachelor- und Masterstudenten, sowie den wissenschaftlichen Hilfskräften, die mich bei den Messungen unterstützten. Ein besonderer Dank gilt dabei Simeon Katzer, der mir sehr mit dem Schreiben eines LabView-Programms für die 4-Punkt Widerstandsmessung geholfen hat. Außerdem möchte ich Raphael Rataj und Jonas Michel danken.

Ich möchte auch für die Unterstützung durch das technische Personal des Instituts für Mikro- und Nanotechnologien (IMN) der TU Ilmenau bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Thomas Stauden, der mich beim Konzipieren und Umsetzen der während dieser Arbeit entstandenen Mess- und Präparationsaufbauten unterstützte. Auch möchte ich Manuela Breiter danken, die an ausgewählten Proben eine ICP Plasmabehandlung durchführte. Die Techniker Frank Bucke und Torsten Sändig halfen mir, wann immer ein Defekt in der Elektronik der Vakuumapparatur auftrat. Auch dafür vielen Dank!

Für die Reparatur der Probenhalter sowie die mechanische Fertigung verschiedener Sonderbauteile für die während dieser Arbeit konzipierten Präparations- und Messaufbauten danke

ich der Fakultätswerkstatt MN, insbesondere Herrn Schreyer und Herrn Mämpel. Weiterhin möchte ich Herrn Schäfer des FG Nanotechnologie danken.

Der Aufbau für die dielektrische Barriereentladung, der während dieser Arbeit entstand, ist in Anlehnung an einen Aufbau an der TU Clausthal entstanden. Für die Idee und viele praktische Tipps bei der Umsetzung möchte ich Dr. Oliver Höfft und Marcel Marschewski danken.

Mein Dank gilt auch Prof. Jörg Kröger und dem Fachgebiet Experimentalphysik I/Oberflächenphysik für das Ausleihen einer Kelvinsonde.

Weiterhin möchte ich Agnieszka Paszuk und dem Fachgebiet Photovoltaik danken für die Einweisung und Nutzungserlaubnis des ECV Messplatzes.

Auch wenn sie nicht direkt mit in die Arbeit involviert waren, möchte ich den Sekretärinnen der Arbeitsgruppe, Jessica Mämpel und Michelle Andrä, sowie den Sekretärinnen des ZMNs bedanken. Indem sie mir bürokratische Aufgaben abnahmen, schafften sie mir mehr Zeit für die wissenschaftliche Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner Familie und meinen Freunden. Sie unterstützen mich, hatten ein offenes Ohr für meine Probleme und munterten mich auf, wenn es mit der Arbeit nicht richtig voranging.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, 14.02.2018

Theresa Berthold
